

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. FOERSTER-Dresden, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, E. JANECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

— herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Hefen von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 1. September 1930

I n h a l t

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

| | Seite |
|---|-------|
| G. TAMMANN und H. RÜDIGER-Göttingen: Die zeitliche Änderung des elektrischen Widerstandes und der Härte von einigen Legierungen des Bleis und des Thalliums. Mit 40 Figuren im Text. (28. Juni 1930.) | 1 |
| G. TAMMANN und F. ARNTZ-Göttingen: Die Ausbreitung von Quecksilbertropfen auf metallischen Oberflächen. Mit 12 Figuren im Text. (3. Juli 1930.) | 45 |
| G. TAMMANN und H. THIELE-Göttingen: Über Verbrennungsgeschwindigkeit von Gasmischungen. Mit 22 Figuren im Text. (3. Juli 1930.) | 65 |
| JACOB PAPISH und DONALD A. HOLT-Ithaca: Indium I. Nachweis und Abschätzung des Indiums durch das Bogenspektrum. (8. Mai 1930.) | 90 |
| JOSEPH J. WEISS-Sorau: Bemerkungen zur Kinetik der Chlorbleichlaugen. (28. Juni 1930.) | 97 |
| ALEXANDER MICKWITZ-Dorpat-Tartu: Die Radioaktivität estländischer Schwefelmineralschlamme. Mit 4 Figuren im Text. (28. Juni 1930.) | 105 |
| F. MERCK und E. WEDEKIND-Hann.-Münden: Aktivierung durch Vermischung. Magnetisch-katalytische Studie am Mangan-Kobalt-Oxydhydrat. Mit 5 Figuren im Text. (4. Juli 1930.) | 113 |
| SVEN HOLGERSSON-Lund: Röntgenographische Untersuchungen einiger synthetisch dargestellten Chromspinelle. (21. Juni 1930.) | 123 |

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- O. ASCHAN: Einwirkung von 2-wertigen Metallen auf die Persulfate der Alkaligruppe. Eine Synthese der Doppelsalze des Typus $M_2'M''(SO_4)_2$. (11. August 1930.)
- W. G. BURGERS und J. A. M. VAN LIEMPT: Zum Verhalten des Thoroxys in Wolframglühdrähten. (11. August 1930.)
- W. E. LASCHKAREW: Zur Struktur $AlCl_3$. (11. August 1930.)
- A. GRÜNBERG und G. P. FAERMANN: Ammoniakate und Amide des vierwertigen Platins als Säuren und Basen. (13. August 1930.)
- O. RUFF und R. KLEIN: Das Jod-7-Fluorid. (20. August 1930.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Zeitschrift
für
anorganische und allgemeine
Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. FOERSTER-Dresden, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, E. JÄNECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann

und

Wilhelm Biltz

Göttingen

Hannover und Göttingen

Hundertzweiundneunzigster Band

Mit 180 Figuren im Text



1

9

3

O

LEIPZIG / VERLAG VON LEOPOLD VOSS



Inhalts-Verzeichnis

Original-Abhandlungen

Heft 1

Ausgegeben am 1. September 1930

| | Seite |
|---|-------|
| G. TAMMANN und H. RÜDIGER-Göttingen: Die zeitliche Änderung des elektrischen Widerstandes und der Härte von einigen Legierungen des Bleis und des Thalliums. Mit 40 Figuren im Text. (28. Juni 1930.) | 1 |
| G. TAMMANN und F. ARNTZ-Göttingen: Die Ausbreitung von Quecksilbertropfchen auf metallischen Oberflächen. Mit 12 Figuren im Text. (3. Juli 1930.) | 45 |
| G. TAMMANN und H. THIELE-Göttingen: Über Verbrennungsgeschwindigkeit von Gasmischungen. Mit 22 Figuren im Text. (3. Juli 1930.) | 65 |
| JACOB PAPISH und DONALD A. HOLT-Ithaca: Indium I. Nachweis und Abschätzung des Indiums durch das Bogenspektrum. (8. Mai 1930.) | 90 |
| JOSEPH J. WEISS-Sorau: Bemerkungen zur Kinetik der Chlorbleichlaugen. (28. Juni 1930.) | 97 |
| ALEXANDER MICKWITZ-Dorpat-Tartu: Die Radioaktivität estländischer Schwefelmineralschlamme. Mit 4 Figuren im Text. (28. Juni 1930.) | 105 |
| F. MERCK und E. WEDEKIND-Hann.-Münden: Aktivierung durch Vermischung. Magnetisch-katalytische Studie am Mangan-Kobalt-Oxydhydrat. Mit 5 Figuren im Text. (4. Juli 1930.) | 113 |
| SVEN HOLGERSSON-Lund: Röntgenographische Untersuchungen einiger synthetisch dargestellten Chromspinelle. (21. Juni 1930.) | 123 |

Heft 2

Ausgegeben am 13. September 1930

| | |
|---|-----|
| G. TAMMANN und G. BANDEL-Göttingen: Die Wärmeausdehnung von B_2O_3 -, As_2O_3 -, HPO_3 - und Bleiglas und die Abhängigkeit ihres Volumens vom Erstarrungsdruck. Mit 11 Figuren im Text. (10. Juli 1930.) | 129 |
| E. WIDAWSKI und F. SAUERWALD-Breslau: Dichtemessungen bei hohen Temperaturen. X. Über die direkte Auftriebsmethode und die Dichte schmelzflüssiger Metalle, insbesondere von Eisenlegierungen bei Temperaturen bis 1600°. Mit 10 Figuren im Text. (8. Juli 1930.) | 145 |
| G. TAMMANN und R. KLEIN-Göttingen: Die Temperaturabhängigkeit einiger elastischer Eigenschaften im Erweichungsintervall der Gläser. Mit 17 Figuren im Text. (10. Juli 1930.) | 161 |
| BERNHARD NEUMANN und CARL KRÖGER-Breslau: Zur Bildung des Chlorkalks. Mit einer Figur im Text. (6. Juli 1930.) | 179 |
| GUSTAV F. HÜTTIG und RUDOLF MYTYZEK-Prag: Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. XXX. Zur Kenntnis des Systems Tl_2O_3/H_2O . Mit 2 Figuren im Text. (28. Juni 1930.) | 187 |
| G. TAMMANN und H. ELSNER v. GRONOW-Göttingen: Die spezifische Wärme, die Temperaturleitfähigkeit und die adiabatischen Temperaturänderungen im Erweichungsintervall der Gläser. Mit 12 Figuren im Text. (18. Juli 1930.) | 193 |

| | Seite |
|--|-------|
| A. K. BHATTACHARYA und N. R. DHAR-Allahabad: Photochemische Reaktionen zwischen Hydroxylammoniumchlorid und Jod und Hydraziniumchlorid und Jod. (25. Mai 1930.) | 210 |
| A. K. BHATTACHARYA und N. R. DHAR-Allahabad: Kinetik, Temperaturkoeffizient und Quantenausbeute einiger photochemischer Reaktionen. (25. Mai 1930.) | 219 |
| GUSTAV F. HÜTTIG und ANTON ARBES-Prag: Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. XXXI. Das System Strontiumoxyd/Wasser. Mit 3 Figuren im Text. (30. Juli 1930.) | 225 |
| ERNST JÄNECKE u. ERICH RAHLFS-Oppau: Über das System $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Mit 6 Figuren im Text. (26. Juli 1930.) | 237 |
| G. TAMMANN und E. JENCKEL-Göttingen: Über die Änderung der Farbe durch Kaltbearbeitung. (25. Juli 1930.) | 245 |
| OTTO RUFF und RUDOLF KEIM-Breslau: Die Reaktionsprodukte der verschiedenen Kohlearten mit Fluor. I. Das Kohlenstoff-4-fluorid (Tetrafluormethan.) (30. Juli 1930.) | 249 |

Heft 3

Ausgegeben am 23. September 1930

| | |
|---|-----|
| R. A. SONDER-Herrliberg-Zürich: Über die Häufigkeitszahlen der Elemente und die Existenz eines neuen periodischen Systems. Mit 2 Figuren im Text. (25. Juli 1930.) | 257 |
| WILHELM JANDER-Würzburg: Der innere Aufbau fester sauerstoffhaltiger Salze bei höheren Temperaturen. I. Mitteilung. Allgemeine theoretische Grundlagen. Mit einer Figur im Text. (11. Juli 1930.) | 286 |
| WILHELM JANDER-Würzburg: Der innere Aufbau fester sauerstoffhaltiger Verbindungen bei höheren Temperaturen. II. Mitteilung. Wolframate und Molybdate zweiwertiger Metalle. Mit 17 Figuren im Text. (11. Juli 1930.) | 295 |
| FRANZ WEVER und ANTON MÜLLER-Düsseldorf: Über das Zweistoffsystem Eisen-Bor und über die Struktur des Eisenborides Fe_4B_2 . Mit 10 Figuren im Text. (27. Juli 1930.) | 317 |

Heft 4

Ausgegeben am 4. Oktober 1930

| | |
|---|-----|
| F. WEVER und A. MÜLLER-Düsseldorf: Über den Aufbau der Mischkristalle des Eisens mit Beryllium und Aluminium. Mit 5 Figuren im Text. (27. Juli 1930.) | 337 |
| PAUL PFEIFFER, THEODOR FLEITMANN und TOSHI INOUE-Bonn: Zur Theorie der Metallhydratationen. (26. Juli 1930.) | 346 |
| PAUL PFEIFFER-Bonn: Die Zähligkeit mehrwertiger negativer Reste. (26. Juli 1930.) | 366 |
| A. CH. VOURNAZOS-Athen: Die polymolekularen Bromantimonverbindungen. (15. Juli 1930.) | 369 |
| S. LIEPATOFF (nach Versuchen von N. SOKOLOWA)-Moskau: Über chemische Sorption. IV. Komplizierter Sorptionsvorgang und Hydrolyse. (22. Juli 1930.) | 383 |
| Register der Bände 190, 191 und 192 | 391 |

Die zeitliche Änderung des elektrischen Widerstandes und der Härte von einigen Legierungen des Bleis und des Thalliums

Von G. TAMMANN und H. RÜDIGER

Mit 40 Figuren im Text

Bei den Pb-Legierungen mit geringen Zusätzen von Fremdmetallen sind zeitliche Nachhärtungserscheinungen mehrfach gefunden worden, deren Gründe unbekannt sind. Der Hauptzweck der folgenden Untersuchungen war die Entscheidung der Frage, ob es sich dabei um Effekte handelt, die auf bekannte oder bisher unbekannte Ursachen zurückzuführen sind.

Pb und Tl zeichnen sich dadurch aus, daß in ihnen bei 20° eine merkliche Diffusion besteht. Infolgedessen können bei diesen Legierungen bei 20° sich noch Änderungen des elektrischen Widerstandes und der Härte vollziehen, welche in den Mischkristallen höher schmelzender Metalle nicht auftreten.

Mischkristalle des Pb und des Tl verschiedener Art der Herstellung — aus der Schmelze abgeschreckt, bei erhöhter Temperatur homogenisiert und abgeschreckt, oder langsam gekühlt — ändern ihre Eigenschaften oft in ganz verschiedener Weise.

Diese zeitlichen Änderungen bei 20° können in fast allen Fällen auf folgende Vorgänge zurückgeführt werden:

1. Auf eine Homogenisierung infolge der Diffusion der im Pb oder Tl gelösten fremden Atomart.

Durch diesen Vorgang muß der Widerstand wachsen und die Härte zunehmen, wenn die betreffenden Mischkristalle Schichtkristalle sind. Schichtkristalle bilden sich bei schneller Kristallisation der Schmelze.

Aus Fig. 1 ersieht man folgendes:

Ändert sich der Widerstand oder die Härte der homogenen Mischkristalle bei zunehmender Konzentration (x) des Zusatzmetalles auf

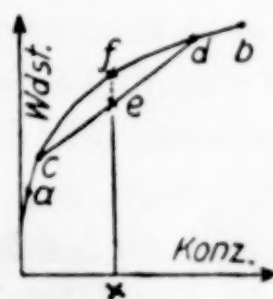


Fig. 1

der Kurve ($a-b$) und besteht der Schichtkristall aus Schichten verschiedener Konzentration, deren Widerstände sich von (c) bis (d) ändern, so muß bei der Homogenisierung ihr mittlerer Widerstand (e) sich auf den Widerspruch (f) erhöhen.

2. In einem übersättigten Mischkristall des Pb oder des Tl ist das Diffusionsvermögen so erheblich, daß eine Entmischung bei 20° stattfinden kann. Infolge der Entmischung muß der Widerstand abnehmen. Die Härte kann aber zunehmen, wenn die Ausscheidung in sehr fein verteilter Form erfolgt, durch die eine Behinderung des Gleitens auf den Gleitebenen verursacht wird. Bei grobkörniger Ausscheidung kann dagegen eine Abnahme der Härte stattfinden.

3. Da Pb und Tl schon bei 20° rekristallisieren, so nimmt der Widerstand frisch gezogener Pb- und Tl-Drähte mit der Zeit ab, da der Widerstand durch die Kaltbearbeitung ursprünglich erhöht wird.

4. Bei den Tl-reichen Drähten tritt wegen der leichten Oxydierbarkeit des Tl sehr bald eine Abnahme des Querschnitts und daher eine Zunahme des Widerstandes ein. Bei den Pb-reichen Drähten ist im allgemeinen die Oxydation so gering, daß der Widerstand durch sie nicht verändert wird.

Experimentelles

Die Legierungen wurden in Glasröhren unter Wasserstoff bei guter Mischung zusammengeschmolzen, darauf gegossen und nach dem Zerschneiden nochmals zusammengeschmolzen. Schließlich wurden sie in geeignete Formen gegossen, so daß zur Härtebestimmung 6 bis 8 mm dicke Scheiben mit einem Durchmesser von 18 mm erhalten wurden. Für die Herstellung von Drähten lieferte eine andere Gußform Stäbchen, aus denen Drähte von 0,72 bis 1,00 mm Durchmesser und meist 40 bis 50 cm Länge gezogen wurden.

Zur Härtebestimmung wurden bei 20° Kugeleindrücke mit einer Stahlkugel von 2,6 mm Durchmesser bei einer Belastung von in der Regel 5,3 kg und einer Belastungsdauer von 1 Minute erzeugt. Die Durchmesser der Kugeleindrücke wurden in zwei aufeinander senkrechten Richtungen gemessen und aus diesen Messungen von je drei Kugeleindrücken die Mittel genommen und in den Tabellen aufgeführt. Die Fehler dieser Mittel liegen zwischen 2 und 3%. Die Härte ändert sich in umgekehrter Richtung wie diese Durchmesser bei steigender Konzentration des Zusatzmetalles. In den Figuren sind die Durchmesserwerte als Ordinaten so aufgetragen, daß sie von unten nach oben zu kleiner werden, so daß die Kurven, die die Durchmesser in

Abhängigkeit von den als Abszissen aufgetragenen Konzentrationen darstellen, wenigstens im Sinne von Anstieg und Abfall dem Härteverlauf direkt entsprechen.

Zur Widerstandsmessung wurden die Drahtproben um geriefte Tonröhren gewunden und mit den Enden an dicke Kupferdrähte gelötet. Gemessen wurde die Spannung (e) an den Drahtenden bei konstanter Stromstärke (i). Wenn (w_g) den Widerstand des Spannungsmessers bezeichnet, so ergibt sich der Widerstand des Drahtes

$$R = \frac{e}{i - \frac{e}{w_g}}.$$

Ein Teilstrich der Skala des Amperemeters entsprach $1 \cdot 10^{-4}$ Ampere und ein Teilstrich des als Voltmeter geschalteten Spiegelgalvanometers $0,3624 \cdot 10^{-5}$ Volt. Bei 100 Teilstrichen des Amperemeters betrug der Ausschlag des Voltmeters 600 bis 900 Teilstriche. Die Drähte wurden dauernd unter Paraffinöl aufbewahrt; während der Messung wurde die Temperatur des Paraffinölbades in der Regel auf $20 \pm 0,1^\circ$ gehalten. Mit dieser Versuchsanordnung konnte der Widerstand mit einem größtmöglichen Fehler von $0,3\%$ bestimmt werden. Dieser Genauigkeitsgrad gilt aber nur bei der Bestimmung von Widerstandsänderungen. Die Widerstände der Drähte bezogen auf 100 cm Länge und 1 mm^2 Querschnitt haben viel größere Fehler, welche mehrere Prozente betragen können, da die Querschnitte der Drähte an verschiedenen Stellen um die betreffenden Beträge schwankten.

Bleilegierungen

Blei-Cadmium

(Zustandsdiagramm Figur 2)¹⁾

Pb soll bei 249° zwischen 3 und 5% Cd lösen. Bei 10° soll auf der Kurve des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit vom Cd-Gehalt ein Knick bei nicht ganz 2% liegen²⁾, welcher dem Cd-Gehalt des bei 10° gesättigten Mischkristalles entsprechen würde.

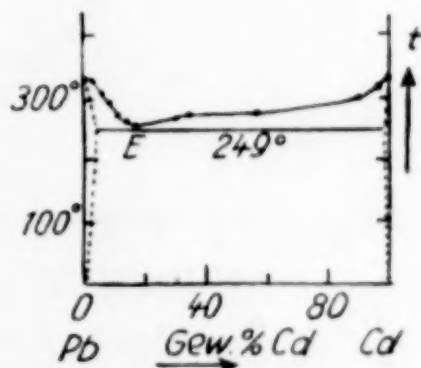


Fig. 2

Die Löslichkeit des Pb im Cd ist sehr viel geringer und bisher als verschwindend klein angenommen.

¹⁾ W. A. KAPP, Ann. d. Phys. (4) **6** (1901), 771; A. STOFFEL, Z. anorg. Chem. **53** (1907), 153; W. BARLOW, Z. anorg. Chem. **70** (1911), 182.

²⁾ CL. DI CAPUA, Atti R. Acc. dei Lincei (5) **33**, I (1924), 293.

Die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes¹⁾ von der Zusammensetzung, der Vorbehandlung und der Zeit

Die Abhängigkeit der Widerstände der Pb-Cd-Legierungen von der Konzentration ist schon früher bestimmt worden²⁾.

Tabelle 1

Pb-Cd

| % Cd | Widerstände in Ohm · 10 ⁻³ bei 28° | | | | | |
|-------|---|-----|-----|------------------------|-----|-----|
| | nach | | | | | |
| | 0,25 Stunden Drahtreihe | | | 50 Tagen Drahtreihe | | |
| | A | B | C | A | B | C |
| 0 | 212 | 210 | 209 | 210 | 210 | 209 |
| 0,25 | 218 | 216 | 216 | 217 | 216 | 216 |
| 0,50 | 221 | 220 | 219 | 221 | 220 | 219 |
| 1,00 | 223 | 224 | 225 | 225 | 224 | 225 |
| 2,00 | 224 | 229 | 228 | 230 | 229 | 228 |
| 3,00 | 220 | 231 | 229 | 229 | 231 | 229 |
| 4,00 | 219 | 230 | 225 | 224 | 227 | 225 |
| 5,00 | 217 | 229 | 219 | 219 | 221 | 218 |
| 6,00 | 214 | 222 | 213 | 214 | 215 | 213 |
| 8,00 | 202 | 206 | 201 | 202 | 203 | 201 |
| 15,00 | 178 | 175 | 174 | 176 | 174 | 174 |
| 20,00 | 167 | 164 | 161 | 164 | 163 | 160 |

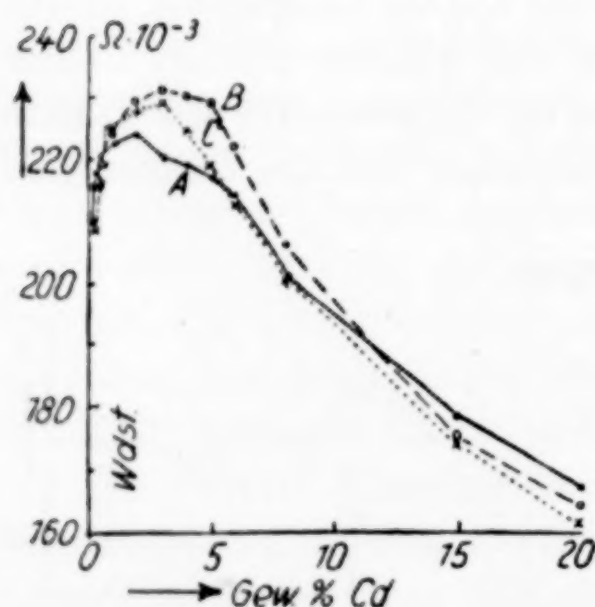


Fig. 3

Pb-Cd Widerstand nach 0,25 Std.

● — A ○ ---- B × C

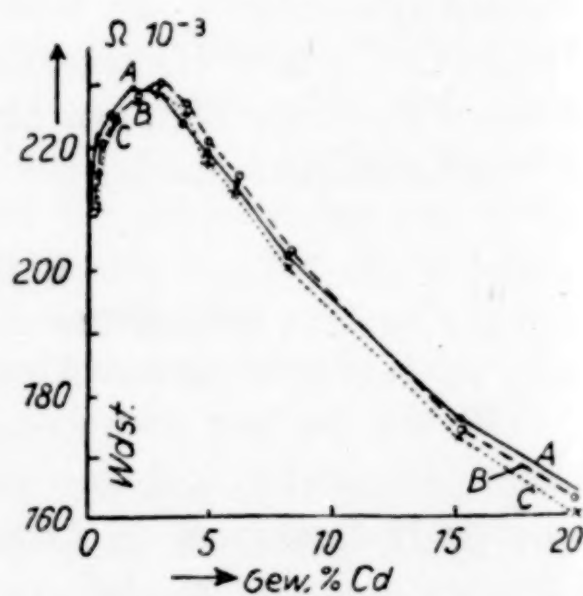


Fig. 4

Pb-Cd Widerstand nach 50 Tagen

● — A ○ ---- B × C

Für drei Drahtreihen verschiedener Vorbehandlung sind in den Fig. 3 und 4 und der Tabelle 1, A, B, C die Widerstände in Ab-

¹⁾ Die Widerstände im Ohm beziehen sich immer auf 1 m Draht vom Querschnitt 1 mm².

²⁾ A. MATTHIESSEN, Pogg. Ann. 122 (1864), 25, 47; CL. DI CAPUA, l. c.

hängigkeit von der Zusammensetzung für 0,25 Stunden und für 50 Tage nach Herstellung wiedergegeben.

Die Drähte der A-Reihe waren aus den abgeschreckten Schmelzen hergestellt. Ein Teil derselben wurde 6 Stunden lang auf 225° erhitzt und dann auf 20° abgeschreckt, die so behandelten Drähte sind die der B-Reihe. Die Drähte der C-Reihe wurden ebenfalls 6 Stunden auf 225° erhitzt und dann während 5 Stunden langsam auf 20° abgekühlt.

0,25 Stunden nach Herstellung bzw. beendeter Vorbehandlung sind die Widerstände der drei Drahtreihen zwischen 2% und 8% Cd ziemlich verschieden. Nach 50 Tagen sind die Unterschiede fast ausgeglichen, wie aus Fig. 4 zu ersehen ist.

Die prozentischen Widerstandsänderungen in Abhängigkeit von

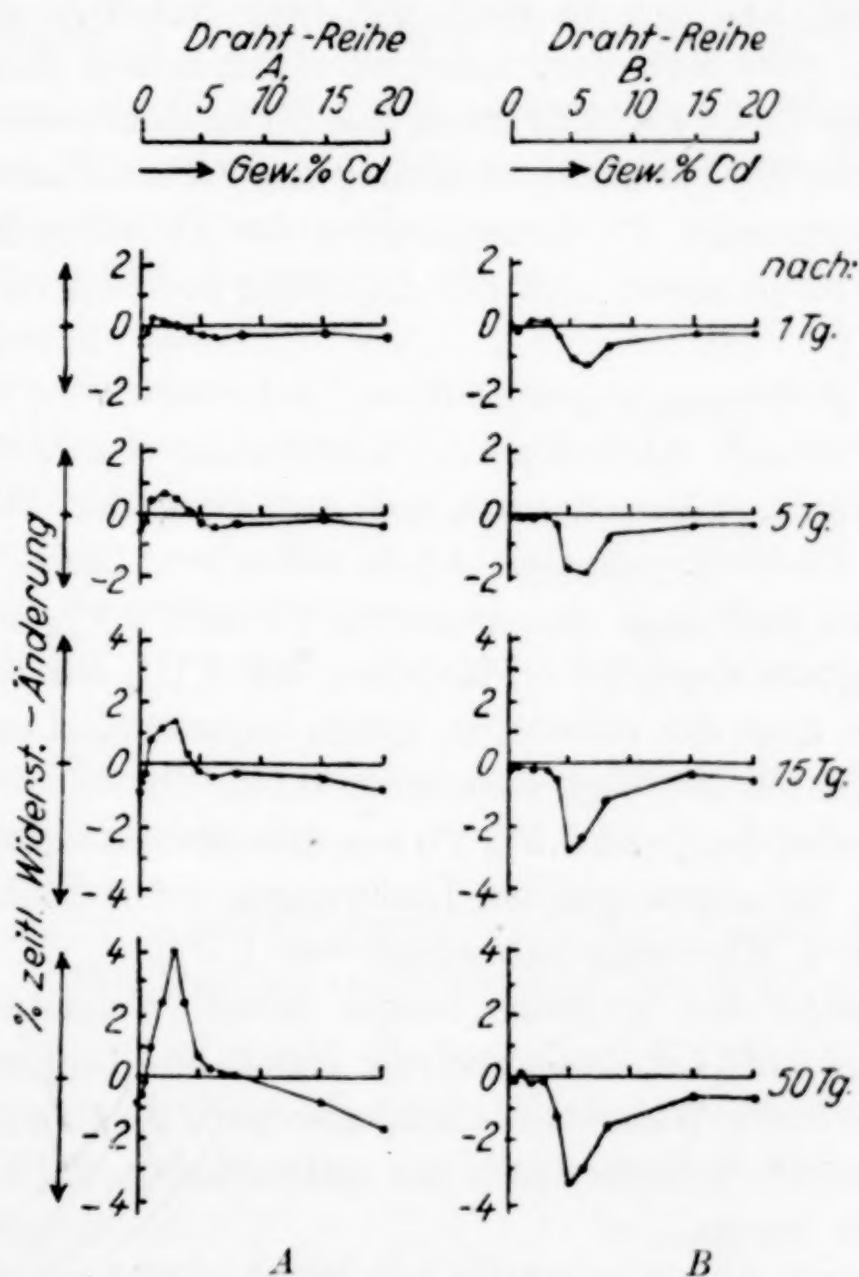


Fig. 5. Pb-Cd

der Konzentration nach verschiedenen Zeiten sind für die A- und B-Reihe in Figuren 5A und 5B dargestellt.

Die Gründe der ganz verschiedenen Widerstandsänderungen in den einzelnen Konzentrationsgebieten mit der Zeit sind folgende:

Bei den Drähten der *A*-Reihe nimmt der Widerstand von 0 bis 0,5% mit der Zeit zuerst ab, weil der Kaltbearbeitungseffekt unter Abnahme des Widerstandes verschwindet.

Von 1% bis 4% Cd nimmt der Widerstand mit der Zeit zu, weil in den aus den abgeschreckten Schmelzen hergestellten *A*-Drähten eine Homogenisierung eintritt, welche, wie erwähnt, eine Widerstandszunahme zur Folge hat.

Die Widerstandsabnahme in den Drähten mit mehr als 15% Cd ist auf eine Entmischung der Pb-armen Cd-Mischkristalle zurückzuführen. Die Pb-Konzentration des bei verschiedenen Temperaturen an Pb gesättigten Cd kann in folgender Weise bestimmt werden:

Reines Cd löst sich in einer 30%igen NH_4NO_3 -Lösung unter Hinterlassung eines farblosen, außerordentlich zarten Häutchens auf. Das Pb-haltige Cd hinterläßt, wenn das Pb in ihm homogen verteilt ist, dunkle von Pb-Partikelchen homogen gefärbte Häutchen. Tritt im Cd bei wachsender Pb-Konzentration der Pb-reiche Mischkristall auf, so hinterbleibt dieser nach der Auflösung in Form von schwarzen Adern.

Bei der Auflösung abgeschreckter Pb-haltiger Cd-Plättchen war das zurückbleibende Häutchen bei Pb-Gehalten von 0,1% und 0,2% homogen gefärbt, während nach der Auflösung der Plättchen mit 0,3% Pb im Häutchen schwarze Adern auftraten. Die Löslichkeit des Pb im Cd bei 249° liegt also zwischen 0,2 und 0,3% Pb.

Das langsam abgekühlte Plättchen mit 0,1% Pb hinterläßt ein Häutchen, in dem die schwarzen Adern auftreten. Die Löslichkeit des Pb im Cd bei 20° liegt also unter 0,1% Pb.

Die Ausscheidung von 0,2% Pb aus dem übersättigten Cd-reichen Mischkristall der abgeschreckten Legierungen der *A*-Reihe entspricht der gefundenen Widerstandsabnahme von 1,7%.

Die Drähte der *B*-Reihe zeigen keine Widerstandsabnahme zwischen 0 und 0,5% Cd, da sie nach der Kaltbearbeitung erhitzt waren. Sie zeigen auch die Widerstandszunahme der *A*-Drähte zwischen 1% und 4% Cd nicht, weil sie durch das mehrstündige Erhitzen bei 225° homogenisiert waren.

Dagegen zeigen sie von 3 bis 8% Cd eine Widerstandsabnahme, welche auf Entmischung des bei 225° gesättigten Pb-reichen Mischkristalles beruht.

¹⁾ G. TAMMANN u. A. HEINZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 176 (1928), 147.

Auch die Widerstandsabnahme der Drähte mit 15% und 20% Cd fehlt, wie zu erwarten, in der *B*-Reihe nicht.

Die Widerstände der *C*-Reihe ändern sich mit der Zeit nicht, weil nach dem Erhitzen derselben auf 225° und langsames Abkühlen sowohl der Kaltbearbeitungs- wie der Homogenisierungs- und der Entmischungseffekt sich schon ausgeglichen hatten.

Da bei der *B*-Reihe der Entmischungseffekt bei 3% Cd beginnt, so ist die Löslichkeit des Cd im Pb bei 20° sehr nahe an 3% Cd anzunehmen.

Für die Drahtreihen *A* und *B* wurden an besonderen Drahtstücken die Widerstände bei 28° (W_{28}) und gleich darauf bei 100° (W_{100}) bestimmt und zwar zuerst 0,25 Stunden nach Herstellung der Drähte und zweitens, nachdem sie 50 Tage bei 20° gelagert hatten.

Der Quotient $Q = \frac{W_{100}}{W_{28}}$ nimmt ab mit zunehmendem Cd-Gehalt des Pb-reichen Mischkristalls. Dementsprechend muß in der *A*-Reihe (Q) zwischen 1% und 4% Cd abnehmen, da hier der Widerstand zunimmt. In der *B*-Reihe muß (Q) zwischen 3% und 6% Cd mit der Zeit zunehmen, weil hier der Widerstand abnimmt.

Die aus den Messungen bei 28° und 100° abgeleiteten Q -Werte änderten sich mit der Zeit in der erwarteten Weise, wie Fig. 6A und 6B zeigen, in denen die ausgezogenen Linien

die Q -Werte nach 0,25 Stunden, die gestrichelten die Q -Werte nach 50 Tagen wiedergeben.

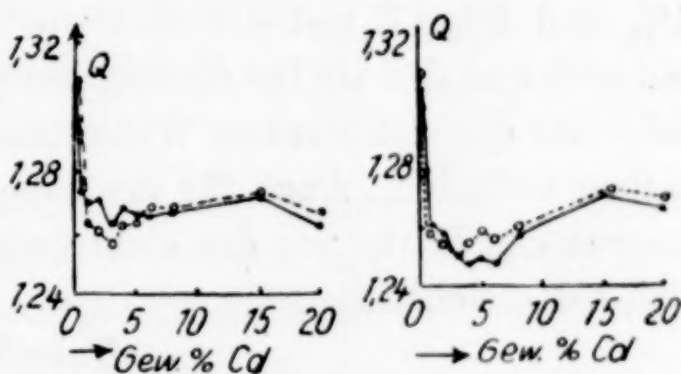


Fig. 6. Q nach 0,25 Std. ●- - -●
nach 50 Tagen ○- - -○

Die Härten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, der Vorbehandlung und der Zeit

In den Fig. 7 und 8 und der zugehörigen Tabelle 2 *A*, *B*, *C* sind die Durchmesser der Kugeleindrücke für die drei Legierungsreihen *A*, *B*, *C* in Abhängigkeit vom Cd-Gehalt nach 1 Stunde und nach 75 Tagen angegeben.

Mit der Zeit nähern sich die Härten der drei Legierungsreihen. Nach 75 Tagen sind sie aber noch nicht einander gleich geworden, obwohl für die elektrischen Widerstände Unterschiede nach dieser Zeit nicht mehr bestanden. Die Ungleichheit der Härten nach 75 Tagen

mag wohl hauptsächlich auf die Fehler der Bestimmungen zurückzuführen sein. Im übrigen ist noch besonders aus den Tabellen zu erkennen, daß die Härten der abgeschreckten *A*-Legierungen zwischen

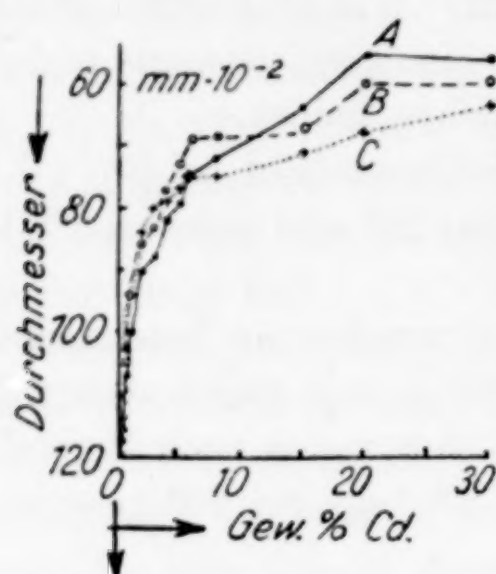


Fig. 7. Durchmesser der Kugeleindrücke nach 1 Stde.

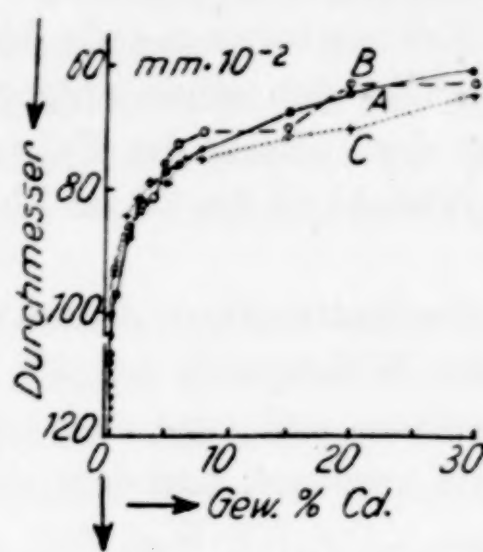


Fig. 8. Durchmesser der Kugeleindrücke nach 75 Tagen

—• A - - - - - • B x C

1% und 5% Cd mit der Zeit wie die elektrischen Widerstände zunehmen und daß sie für die Legierungen mit 15, 20 und 30% Cd ebenfalls wie die elektrischen Widerstände abnehmen und zwar aus denselben Gründen. Auch für die Legierungen der *B*-Reihe ist eine Abnahme der Härte wie des elektrischen Widerstandes zwischen 4 und 6% Cd ersichtlich.

Tabelle 2

Pb-Cd

| % Cd | Durchmesser der Kugeleindrücke in 0,01 mm (1 Min. Belastung 5,3 kg) | | | | | |
|-------|--|-----|-----|-----------------|-----|-----|
| | nach | | | | | |
| | 1 Stunde | | | 75 Tagen | | |
| | Legierungsreihe | | | Legierungsreihe | | |
| | A | B | C | A | B | C |
| 0 | 132 | 134 | 134 | 133 | 135 | 135 |
| 0,25 | 121 | 122 | 119 | 121 | 122 | 118 |
| 0,50 | 107 | 105 | 103 | 108 | 107 | 104 |
| 1,00 | 100 | 94 | 94 | 97 | 93 | 94 |
| 2,00 | 90 | 86 | 84 | 88 | 86 | 85 |
| 3,00 | 88 | 83 | 80 | 82 | 83 | 82 |
| 4,00 | 82 | 77 | 79 | 79 | 81 | 79 |
| 5,00 | 79 | 73 | 77 | 77 | 76 | 79 |
| 6,00 | 75 | 69 | 75 | 76 | 73 | 76 |
| 8,00 | 72 | 69 | 75 | 74 | 71 | 75 |
| 15,00 | 64 | 67 | 71 | 68 | 70 | 71 |
| 20,00 | 55 | 60 | 68 | 64 | 63 | 70 |
| 30,00 | 56 | 59 | 63 | 61 | 63 | 65 |

GOEBEL¹⁾ fand bei Legierungen mit einer Vorbehandlung, die derjenigen der A-Reihe entspricht, durchweg eine Abnahme der Härte, und zwar auch bei den Legierungen mit 2,5 bis 5% Cd, bei denen hier eine Zunahme festgestellt wurde.

Blei-Wismut

Die Löslichkeit des Bi im Pb nimmt mit sinkender Temperatur recht erheblich ab (Fig. 9), wie aus den ziemlich übereinstimmenden Angaben folgender Forscher folgt:

Die eutektischen Haltezeiten verschwinden nach BARLOW²⁾ bei 31 bis 32% Bi, nach KAPP³⁾ bei 33 bis 34% Bi, nach MAZZOTTO⁴⁾ bei 35 bis 36% Bi.

Nach mikroskopischen Untersuchungen von HEROLD⁵⁾ verschwindet das Eutektikum der 6 Stunden lang auf 123° erhitzten und dann abgeschreckten Legierungen zwischen 20 und 40% Bi; werden die Legierungen langsam gekühlt, so verschwindet es erst bei 15% Bi.

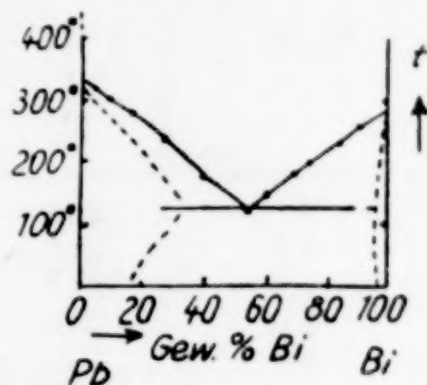


Fig. 9

Die Linie, welche die Abhängigkeit der Dichte vom Bi-Gehalt angibt, weist nach GOEBEL⁶⁾ bei den abgeschreckten Legierungen einen Knick bei 35% Bi, bei den langsam gekühlten schon bei 10% Bi auf.

Die Linie des elektrischen Leitvermögens der abgeschreckten Drähte hat nach MATTHIESSEN⁷⁾ einen Knick bei 35% Bi, während HEROLD einen solchen bei den langsam gekühlten Legierungen bei 17 bis 18% Bi fand.

Die Löslichkeit des Bi im Pb verläuft also von 35% Bi bei 125° bis 15% Bi bei 20°.

Dagegen liegen für die Löslichkeit des Pb im Bi recht widersprechende Angaben vor, aus denen nur zu entnehmen ist, daß sich die Löslichkeit von Pb in Bi mit der Temperatur wenig verändert.

¹⁾ J. GOEBEL, Z. Metallk. 14 (1922), 232.

²⁾ W. E. BARLOW, Z. anorg. Chem. 70 (1911), 184.

³⁾ W. A. KAPP, Drude's Ann. Phys. (4) 6 (1901), 773.

⁴⁾ D. MAZZOTTO, Wiedem. Ann. Beibl. 11 (1887), 233.

⁵⁾ W. HEROLD, Z. anorg. u. allg. Chem. 112 (1920), 147.

⁶⁾ J. GOEBEL, Z. Metallk. 14 (1922), 391.

⁷⁾ A. MATTHIESSEN u. M. HOLZMANN, Pogg. Ann. 60 (1860), 209.

Die elektrischen Widerstände in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, der Vorbehandlung und der Zeit

In der beistehenden Tabelle 3 *A*, *B*, *C* sind die Widerstände nach 0,25 Stunden und nach 50 Tagen angegeben für die drei Drahtreihen *A* (aus der abgeschreckten Schmelze gezogen), *B* (6 Stunden bei 123° erhitzt und dann auf 20° abgeschreckt) und *C* (6 Stunden bei 123° erhitzt und dann langsam in 5 Stunden auf 20° abgekühlt).

Tabelle 3
Pb-Bi

| % Bi | Widerstände in Ohm · 10 ⁻³ bei 20° | | | | | |
|------|---|----------|----------|------------------------|----------|----------|
| | nach | | | | | |
| | 0,25 Stunden Drahtreihe | | | 50 Tagen Drahtreihe | | |
| | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> |
| 0 | 208 | 204 | 203 | 206 | 204 | 203 |
| 0,5 | 211 | 210 | 208 | 209 | 210 | 208 |
| 1,0 | 217 | 214 | 213 | 215 | 214 | 213 |
| 2,0 | 221 | 218 | 219 | 219 | 218 | 219 |
| 4,0 | 239 | 235 | 233 | 237 | 235 | 233 |
| 6,0 | 265 | 257 | 259 | 263 | 257 | 259 |
| 8,0 | 287 | 276 | 278 | 286 | 276 | 278 |
| 10,0 | 301 | 293 | 291 | 300 | 292 | 291 |
| 15,0 | 356 | 349 | 346 | 355 | 349 | 346 |
| 20,0 | 412 | 407 | 399 | 411 | 405 | 398 |
| 30,0 | 519 | 526 | 479 | 512 | 516 | 479 |
| 35,0 | 569 | 584 | 554 | 564 | 573 | 554 |
| 40,0 | 632 | 648 | 620 | 628 | 637 | 619 |

Die (hier nicht in Figuren wiedergegebenen) Linien, welche die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes vom Bi-Gehalte entsprechend den Tabellenwerten darstellen, sind schwach konvex zur Konzentrationsachse gekrümmt.

Über die prozentischen Widerstandsänderungen mit der Zeit, bezogen auf die 0,25 Stunden nach Herstellung gemessenen Werte, geben für die Drahtreihen *A* und *B* die Figuren 10 *A* und 10 *B* Aufschluß.

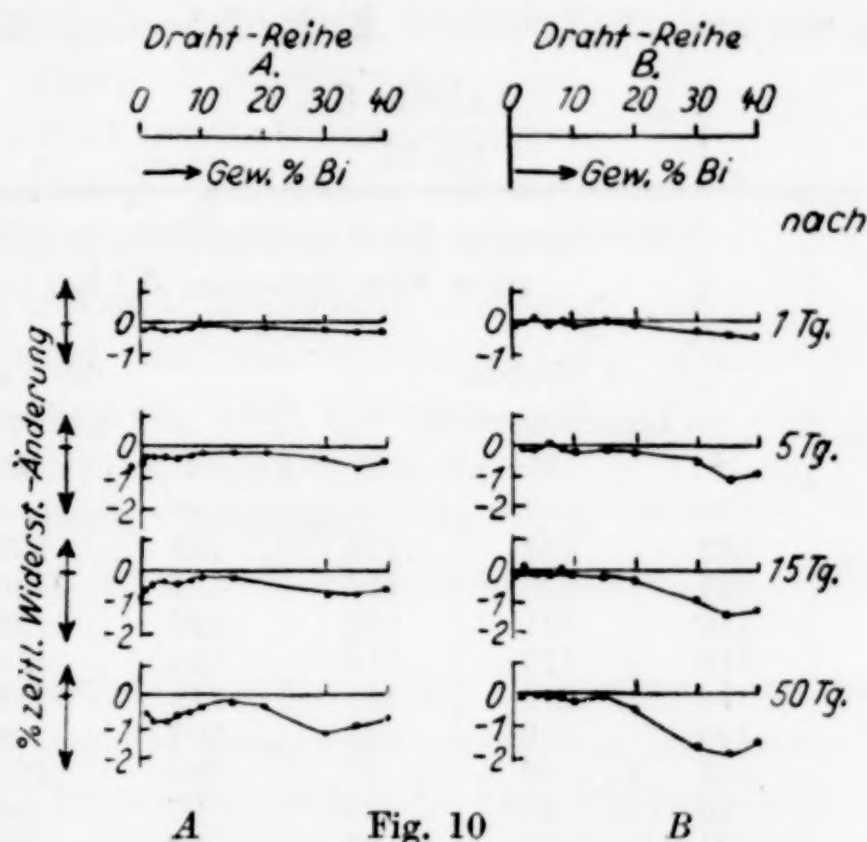
Bei der *C*-Reihe ist eine zeitliche Änderung der Widerstände, ausgenommen eine ganz geringfügige bei 20% Bi, nicht wahrzunehmen, weil ihre Strukturelemente schon die vom Gleichgewicht bei 20° geforderte Verteilung angenommen hatten.

Bei den *A*- und *B*-Drähten hat in den 50 Tagen eine merkliche, aber nicht vollständige Annäherung an den Gleichgewichtszustand stattgefunden.

In der Drahtreihe *A* ist der Einfluß von drei Vorgängen auf die Widerstandsänderung zu erwarten:

1. Durch langsames Zurückgehen des Kaltbearbeitungseffektes eine Abnahme des Widerstandes;
2. durch die fortschreitende Homogenisierung eine Zunahme, und
3. durch Entmischung der mehr als 15% Bi enthaltenden Mischkristallschichten, die bei 20° übersättigt sind, eine Abnahme des Widerstandes.

Die erste Wirkung tritt bei kleinen Bi-Gehalten auf den Kurven der Fig. 10A deutlich hervor. Die zweite, in entgegengesetzter Richtung verlaufende Wirkung bedingt ein Maximum der Abnahme, das



bei etwa 4% Bi erkennbar ist. Andererseits tritt ein Minimum der Abnahme zwischen 12 und 15% Bi auf, weil bei den höheren und höchsten Konzentrationen der Einfluß des dritten, nämlich des Entmischungsvorganges zur Geltung kommt, der den Widerstand wieder abnehmen läßt.

Bei der Drahtreihe B, in der ebenfalls übersättigte, aber schon homogene Mischkristalle vorhanden sind, kann nur der Entmischungsvorgang seinen Einfluß ausüben. Demgemäß zeigt sich auch nur eine Widerstandsabnahme bei mehr als 15% Bi. Der Betrag der Abnahme ist größer als bei den entsprechenden Drähten der A-Reihe und das Maximum der Abnahme ist bis nach 35% Bi, dem Bi-Gehalt des bei 123° gesättigten Mischkristalls, hinausgeschoben. Die Ausscheidung des Bi-Überschusses geht langsam vor sich und ist wahrscheinlich in den 50 Tagen noch nicht vollständig zu Ende, da

der Widerstand der *B*-Drähte auch nach Ablauf dieser Zeit noch über denen der *A*- und *C*-Drähte liegt.

Die Härte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung,
der Vorbehandlung und der Zeit

Die Fehler der Kugeleindrücke sind bei dieser Legierungsreihe besonders groß, vor allem wegen der großen, regellos verteilten Bi-Kristalle.

Schon durch geringe Zusätze wird die Härte des Pb beträchtlich erhöht. Von 15% Bi an ist aber die Erhöhung der Härte nur noch gering, wie aus der Tabelle 4 *A*, *B*, *C* hervorgeht.

Tabelle 4

Pb-Bi

| % Bi | Durchmesser der Kugeleindrücke in 0,01 mm (eine Min. Belastung 5,3 kg) | | | | | |
|------|---|----------|----------|-----------------|----------|----------|
| | nach | | | | | |
| | 1 Stunde | | | 75 Tagen | | |
| | Legierungsreihe | | | Legierungsreihe | | |
| | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> |
| 0 | 132 | 134 | 134 | 133 | 135 | 135 |
| 1 | 127 | 125 | 126 | 127 | 126 | 127 |
| 2 | 125 | 121 | 123 | 126 | 122 | 124 |
| 4 | 119 | 117 | 116 | 120 | 118 | 117 |
| 6 | 116 | 111 | 109 | 114 | 112 | 110 |
| 8 | 109 | 106 | 104 | 107 | 106 | 104 |
| 10 | 102 | 99 | 97 | 100 | 100 | 97 |
| 15 | 95 | 93 | 95 | 97 | 94 | 96 |
| 20 | 91 | 89 | 96 | 94 | 91 | 96 |
| 30 | 93 | 92 | 94 | 90 | 89 | 93 |
| 35 | 87 | 90 | 92 | 84 | 88 | 93 |
| 40 | 89 | 84 | 89 | 87 | 83 | 90 |
| 50 | 86 | 88 | 84 | 85 | 87 | 85 |

Diese Tabellen geben auch über die zeitlichen Änderungen der Härten Auskunft.

Die Härten der *C*-Reihe ändern sich mit der Zeit nicht.

Bei der *A*-Reihe nimmt mit der Zeit die Härte zwischen 4 und 10% Bi etwas zu, wegen langsam verlaufender Homogenisierung.

Außerdem zeigen sowohl die *A*- wie die *B*-Legierungen — letztere jedoch in geringerem Maße — eine Abnahme der Härte zwischen 15 und 20% Bi und eine Zunahme derselben zwischen 30 und 40% Bi. Diese beiden entgegengesetzten Änderungen können nur auf eine Ausscheidung von Bi zurückgeführt werden. Wenn größere Mengen von Bi sich ausscheiden, so kann sich dabei ein

zusammenhängendes Gerüst bilden, dessen festigkeitserhöhende Wirkung die Abnahme der Härte durch Entmischung überwiegt.

GOEBEL¹⁾ fand für Legierungen, die entsprechend der A-Reihe behandelt waren, ganz ähnliche Änderungen in Abhängigkeit vom Bi-Gehalt und der Zeit.

Blei-Zinn

Fig. 11 gibt das Zustandsdiagramm der Pb-Sn-Legierungen nach DEGENS²⁾ wieder.

Die Löslichkeit von Pb in Sn-Kristallen fand DEGENS bei 181° gleich 0,4—0,5% Pb auf Grund des Verschwindens der eutektischen Haltezeiten, durch dilatometrische Messungen und mikroskopische Untersuchungen.

Die Löslichkeit von Sn in Pb-Kristallen ist am eingehendsten von ROSENHAIN und TUCKER³⁾ untersucht worden, welche auf Grund von Schliffbildern an bis zu 6 Wochen lang bei 175° erhitzten und dann abgeschreckten Legierungen die Löslichkeit bei dieser Temperatur zu 17% Sn

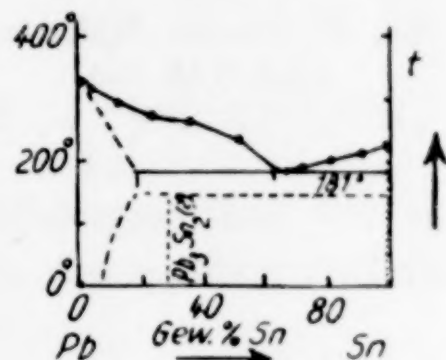


Fig. 11

Sn und an langsam gekühlten Legierungen bei 20° zu 7% Sn fanden.

Der elektrische Widerstand der Pb-reichen Legierungen hat in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ein Maximum, dessen Lage sich mit der Temperatur ändert.⁴⁾ Die Temperaturen und die Sn-Gehalte, bei denen Maxima auf den betreffenden Widerstandskurven liegen, entsprechen den Koordinaten der Löslichkeitskurve. Bei 173° ergibt sich der Sn-Gehalt der gesättigten Mischkristalle zu 16% Sn und bei 50° nur zu 4% Sn. Wahrscheinlich ist hier der Sn-Gehalt zu klein gefunden, weil die Auflösung des Sn in den Pb-reichen Mischkristallen langsam vor sich geht.

Die elektrischen Widerstände in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, der Vorbehandlung und der Zeit

In Fig. 12 sind für die drei analog wie bei den anderen Pb-Legierungen hergestellten Drahtreihen die Widerstände in Abhängig-

¹⁾ J. GOEBEL, Z. Metallk. 14 (1922), 392.

²⁾ P. DEGENS, Z. anorg. Chem. 63 (1909), 209.

³⁾ W. ROSENHAIN u. P. A. TUCKER, Proc. Roy. Soc. A 81 (1908), 331.

⁴⁾ L. PARRAVANO u. L. SCORTECCI, Gazz. chim. ital. 50 (1920), I, 93.

keit vom Sn-Gehalt nach 0,25 Stunden dargestellt. In der bestehenden Tabelle 5 *A*, *B*, *C* sind die zugrunde liegenden Zahlenwerte für 0,25 Stunden und auch für 50 Tage später aufgeführt.

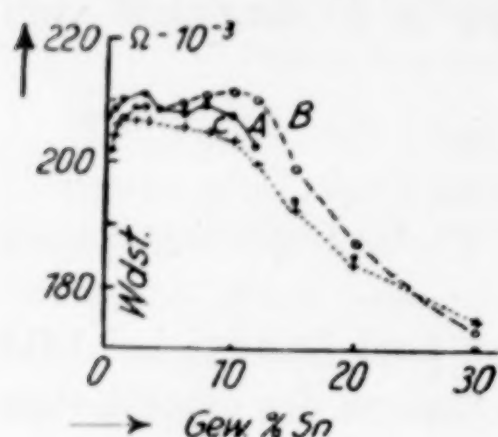


Fig. 12. Pb-Sn, Widerstand nach 0,25 Std.

● — *A* ○ - - - *B* × ····· *C*

Die Drähte der *B*-Reihe haben von etwa 5% Sn an einen größeren Widerstand als die der *A*- und *C*-Reihe, weil durch Erhitzen derselben bei 175° und dann erfolgreiches Abschrecken auf 20° der im Mischkristall befindliche Sn-Gehalt ein größerer ist als bei den anderen Drahtreihen.

Der Widerstand der *C*-Drähte ist am kleinsten, weil in ihnen die im Pb-Kristall gelöste Sn-Menge am geringsten ist, und da in ihnen das Gleichgewicht für 20° fast hergestellt ist, so ändert sich ihr Widerstand mit der Zeit nicht.

Tabelle 5

Pb-Sn

| % Sn | Widerstände in Ohm · 10 ⁻³ bei 20° | | | | | |
|------|---|----------|----------|------------|----------|----------|
| | nach | | | | | |
| | 0,25 Stunden | | | 50 Tagen | | |
| | Drahtreihe | | | Drahtreihe | | |
| | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> |
| 0 | 208 | 204 | 203 | 206 | 204 | 203 |
| 0,5 | 209 | 206 | 206 | 207 | 206 | 206 |
| 1,0 | 210 | 207 | 208 | 209 | 207 | 208 |
| 2,0 | 209 | 208 | 207 | 208 | 208 | 207 |
| 3,0 | 211 | 209 | 207 | 210 | 209 | 207 |
| 4,0 | 209 | 209 | 208 | 209 | 209 | 208 |
| 6,0 | 208 | 210 | 206 | 208 | 209 | 206 |
| 8,0 | 210 | 211 | 205 | 208 | 208 | 205 |
| 10,0 | 208 | 212 | 204 | 205 | 206 | 204 |
| 12,0 | 203 | 211 | 200 | 201 | 204 | 200 |
| 15,0 | 194 | 199 | 193 | 193 | 194 | 193 |
| 20,0 | 185 | 187 | 184 | 184 | 186 | 184 |
| 30,0 | 171 | 173 | 175 | 171 | 175 | 175 |

Dagegen ändern sich die Widerstände der *A*- und *B*-Drähte, wie in den Figg. 13*A* und 13*B* in Prozenten der 0,25 Stunden nach Herstellung gemessenen Widerstände angegeben ist.

Bei den *B*-Drähten nimmt der Widerstand von 5% Sn an ab, und das Maximum dieser Abnahme liegt bei 14% Sn. Diese Konzentrationen entsprechen den Sn-Gehalten der bei 20° und der bei

175° gesättigten Mischkristalle. Die Widerstandszunahme in den Drähten mit mehr als 22% Sn könnte mit der Bildung einer neuen Kristallart zusammenhängen, deren Zusammensetzung nicht sicher bekannt ist.¹⁾

Bei den A-Drähten ist eine Widerstandsabnahme infolge des Kaltbearbeitungseffekts zu verzeichnen. Diese und die durch die Entmischung verursachte Widerstandsabnahme werden durch eine Widerstandszunahme verkleinert infolge Homogenisierung der Schichtkristalle bei 20°, welche bei der Legierung mit 4,5% Sn sogar zu einer allerdings nur geringen Widerstandserhöhung führt.

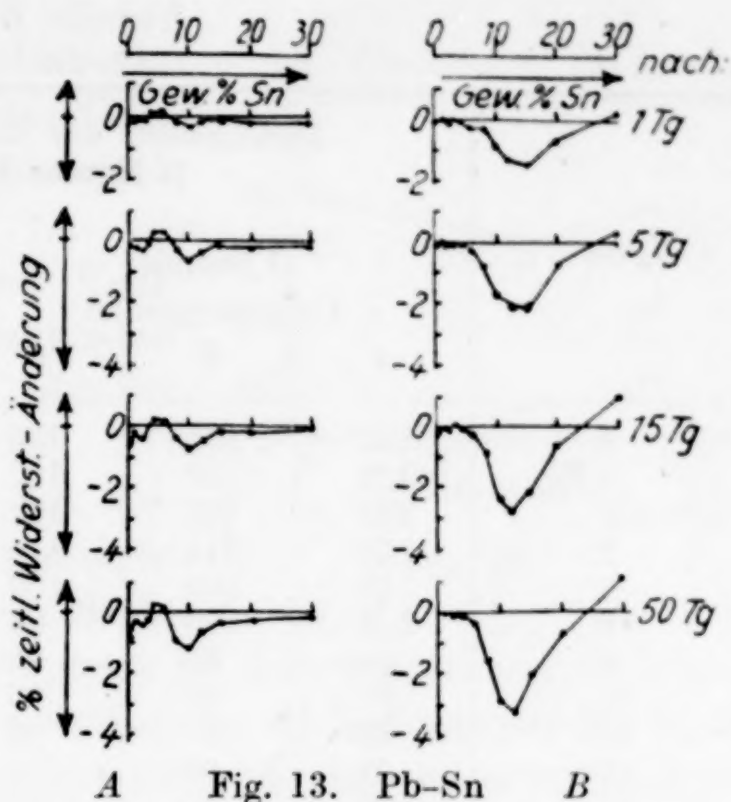


Fig. 13. Pb-Sn

Die Härten in Abhängigkeit von Zusammensetzung, Vorbehandlung und Zeit

Die Durchmesser der Kugeleindrücke für die Legierungsreihen A, B und C 1 Stunde nach Herstellung der Probestücke sind in Fig. 14 und 75 Tage danach in Fig. 15 dargestellt, die nach den Zahlenwerten der Tabelle 6 A, B, C gezeichnet sind.

Bei kleinen Sn-Gehalten sind die Legierungen der C-Reihe am härtesten, ihnen folgen die der B- und dann die der A-Reihe. Bei Gehalten zwischen 5 und 10% Sn kehrt sich diese Reihenfolge um. Sie stimmt mit der der elektrischen Widerstände nicht überein. Diese Abweichung

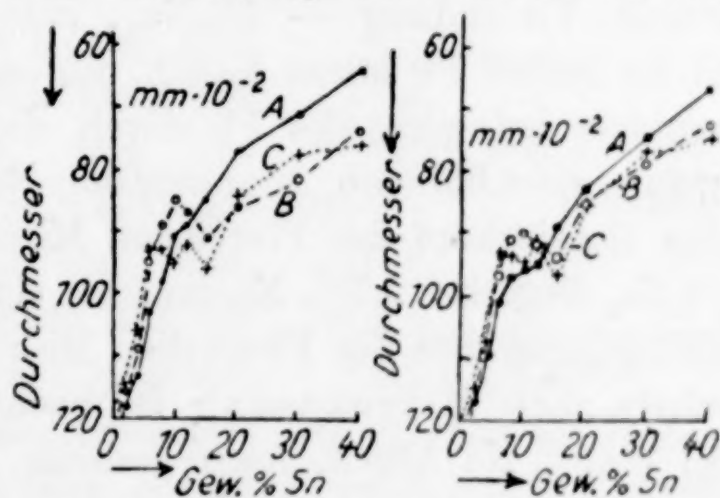


Fig. 14 Pb-Sn Fig. 15
Durchmesser der Kugeleindrücke
nach 1 Stde. nach 75 Tagen
●—● A ○—○ B ×—× C

¹⁾ P. N. DEGENS, l. c., S. 217.

ist wohl auf das kleine Korn der Legierungen der *A*-Reihe zurückzuführen, welches härteerhöhend wirkt.

Tabelle 6
Pb-Sn

| % Sn | Durchmesser der Kugeleindrücke in 0,01 mm (1 Minute Belastung 5,3 kg) | | | | | |
|------|--|----------|----------|-----------------|----------|----------|
| | nach | | | | | |
| | 1 Stunde | | | 75 Tagen | | |
| | Legierungsreihe | | | Legierungsreihe | | |
| | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> |
| 0 | 132 | 134 | 134 | 133 | 135 | 135 |
| 0,5 | 129 | 128 | 127 | 130 | 129 | 127 |
| 1 | 124 | 123 | 124 | 125 | 124 | 124 |
| 2 | 118 | 116 | 115 | 118 | 117 | 115 |
| 4 | 113 | 109 | 106 | 110 | 110 | 107 |
| 6 | 103 | 95 | 93 | 101 | 97 | 93 |
| 8 | 98 | 89 | 93 | 97 | 91 | 94 |
| 10 | 91 | 85 | 95 | 96 | 90 | 95 |
| 12 | 89 | 87 | 92 | 95 | 92 | 92 |
| 15 | 85 | 91 | 96 | 89 | 94 | 97 |
| 20 | 77 | 86 | 85 | 83 | 85 | 85 |
| 30 | 71 | 82 | 78 | 75 | 79 | 77 |
| 40 | 64 | 74 | 76 | 67 | 73 | 75 |

Mit der Zeit nähern sich die Härten der *A*- und *B*-Reihe denen der *C*-Reihe.

Blei-Natrium

Pb und Na bilden nach den Untersuchungen von KURNAKOW¹⁾ und von MATTHEWSON²⁾ eine Reihe von Verbindungen. Die Na-ärmste Verbindung — Pb_5Na_2 , entsprechend 4,27 Gew.-% Na — ist im festen Pb etwas löslich, worauf schon die anormale Gefrierpunktserniedrigung des Pb durch die ersten Zusätze Na hinweist (gefunden 1,06° pro Grammatom Na statt 6,5°, wie berechnet.³⁾) Das Eutektikum des Pb-reichen Mischkristalls und der Verbindung Pb_5Na_2 liegt bei 2,7% Na und bei einer Temperatur von 307°. Die Sättigungsgrenze des Pb-reichen Mischkristalls für diese Temperatur würde nach MATTHEWSON's Beobachtungen der Haltezeiten schon bei 0,47% Na liegen, nach anderen Angaben⁴⁾ auf Grund mikroskopischer Untersuchungen an abgeschreckten Legierungen erst bei 0,68% Na. Nach GOEBEL⁵⁾ auf Grund von Dichte- und Härte-

¹⁾ N. S. KURNAKOW, Z. anorg. Chem. **23** (1900), 457.

²⁾ C. H. MATTHEWSON, Z. anorg. Chem. **50** (1906), 174.

³⁾ C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE, Journ. chem. Soc. **55** (1889), 668.

⁴⁾ L. LEWIN, Münchner med. Wochenschr. **65** (1918), 38.

⁵⁾ J. GOEBEL, Z. Ver. deutsch. Ing. **63** (1919), 424; Z. Metallk. **14** (1922), 393.

messungen an abgeschreckten und an langsam gekühlten Legierungen soll sich für alle Temperaturen die Sättigungsgrenze bei 0,8% Na befinden.

Fig. 16 gibt das Zustandsdiagramm der Na-armen Pb-Legierungen wieder, wie es auf Grund der unten besprochenen Beobachtungen folgt.

Der bei der eutektischen Temperatur (307°) gesättigte Mischkristall enthält danach fast 0,9% Na, der bei 20° gesättigte nur etwa 0,5% Na.

Die Pb-Na-Legierungen mit Gehalten zwischen 0,5 und 1,2% Na zeigen nach dem Abschrecken eine starke Nachhärtung bei 20° , die an die Vorgänge bei kalt vergütbaren Al-Legierungen erinnert.¹⁾ Während aber bei den Al-Legierungen die Nachhärtung mit einer Zunahme des Widerstandes verbunden ist²⁾, nimmt bei den Pb-Na-Legierungen der elektrische Widerstand nicht zu, sondern ab. Dieses ungewöhnliche Verhalten kann auf die Ausscheidung der Pb_5Na_2 -Kristalle aus dem übersättigten Mischkristalle zurückgeführt werden. Der Ausscheidung entspricht eine Abnahme des Widerstandes. Wenn die Ausscheidung aber in sehr fein verteilter Form erfolgt, so kann dadurch die Härte zunehmen.

Die Resultate von GOEBEL, der eingehend die Härte und die Nachhärtung der Pb-Na-Legierungen verfolgte, sind in Fig. 17 dargestellt. Die vollausgezogene Kurve gibt die Brinellhärten der abgeschreckten Legierungen unmittelbar nach dem Abschrecken von 307° auf 0° in Abhängigkeit von der Zusammensetzung an. Nach 7 Tagen ist die Härte gewachsen auf die Werte, die durch die punktierte Linie wiedergegeben sind. Es hat also besonders zwischen 0,7 und 1,3% Na eine starke Nachhärtung der Legierungen bei 20° stattgefunden. Die Brinellhärten der langsam gekühlten Legierungen in Abhängigkeit von der Zusammen-

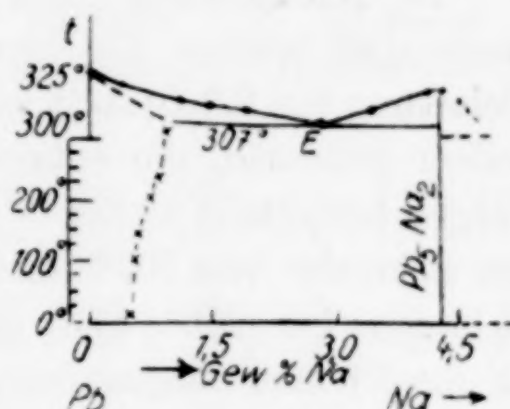


Fig. 16

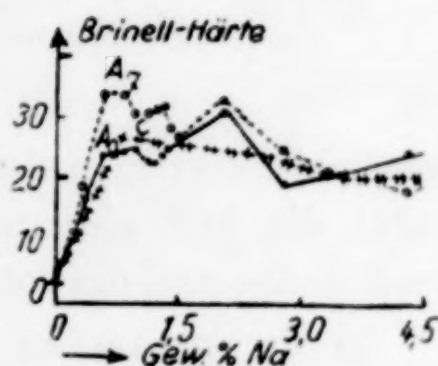


Fig. 17. Pb-Na (n. GOEBEL)

●—● A_0 sofort n. Abschr.
○—○ A_7 7 Tage n. Abschr.
+ + + C langsam gekühlt

¹⁾ K. L. MEISSNER, Z. Metallk. 16 (1924), 12; 17 (1925), 77; V. FUSS, Z. Metallk. 17 (1925), 29.

²⁾ W. FRAENKEL u. A. SCHEUER, Z. Metallk. 14 (1922), 114.

setzung sind durch die aus Kreuzen gebildete Kurve angegeben. Bei den langsam gekühlten Legierungen findet keine Nachhärtung statt.

Die Messungen der Kugeleindrücke

In Nachprüfung und Ergänzung der GOEBEL'schen Härtemessungen wurden die Durchmesser von Kugeleindrücken (bei einer Belastung von 8,3 kg statt wie sonst 5,3 kg) an drei Pb-Na-Legierungsreihen gemessen, die entsprechend wie bei den früheren Pb-Legierungen hergestellt waren — entweder unmittelbar durch Abschrecken der Schmelze von 307° auf 20° (Reihe A) oder erst nach 6stündigem Erhitzen bei 250° und dann erfolgendem Abschrecken auf 20° (Reihe B) oder langsamen Abkühlung von 250° auf 20° (Reihe C).

Die sich ergebenden Durchmesserwerte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung sind für 0,25 Stunden nach Herstellung der Legierungen in Fig. 18 und für 30 Tage danach in Fig. 19 entsprechend

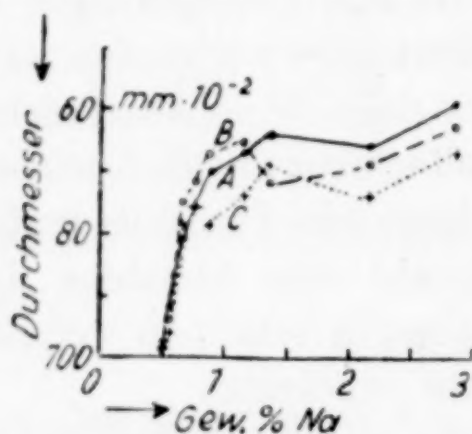


Fig. 18. Pb-Na
Durchmesser der Kugel-
eindrücke nach 0,25 Std.

■ — A ○ - - - B × C

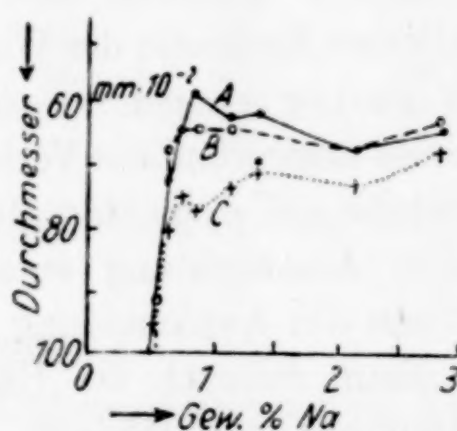


Fig. 19. Pb-Na
Durchmesser der Kugel-
eindrücke nach 30 Tagen

den Zahlenwerten in der zugehörigen Tabelle 7 A, B, C, dargestellt, wobei die voll ausgezogenen Linien die A-Reihe, die gestrichelten die B-Reihe und die durch Kreuze gebildeten die C-Reihe bezeichnen.

In der genannten Tabelle läßt die auch schon nach kleineren Beobachtungszeiträumen vorhandene Abnahme der Durchmesserwerte erkennen, daß die Härte in der A-Reihe in kurzer Zeit eine sehr starke Zunahme, in der B-Reihe eine weniger starke Zunahme erfährt, während sie in der C-Reihe innerhalb der Fehlergrenzen unverändert bleibt. In den Figg. 18 und 19 tritt die Gesamthärteänderung in 30 Tagen deutlich durch die Lageverschiebung hervor, welche die Durchmesserkurven der A- und B-Reihe in der zweiten gegenüber der ersten Figur erfahren haben.

Tabelle 7
Pb-Na

| %Na | Durchmesser der Kugeleindrücke in 0,01 mm (1 Min. Belastung 8,3 kg) | | | | | | | | | | | |
|------|--|-----|-----|-----------------|-----|-----|-----------------|-----|-----|-----------------|-----|-----|
| | nach | | | | | | | | | | | |
| | 0,25 Stunden | | | 1 Tag | | | 10 Tagen | | | 30 Tagen | | |
| | Legierungsreihe | | | Legierungsreihe | | | Legierungsreihe | | | Legierungsreihe | | |
| | A | B | C | A | B | C | A | B | C | A | B | C |
| 0 | 161 | 163 | 164 | 162 | 165 | 164 | 163 | 163 | 165 | 162 | 164 | 165 |
| 0,29 | 129 | 133 | 127 | 130 | 132 | 127 | 128 | 132 | 126 | 129 | 132 | 128 |
| 0,52 | 92 | 94 | 96 | 90 | 95 | 96 | 91 | 93 | 96 | 91 | 92 | 95 |
| 0,64 | 81 | 75 | 79 | 76 | 71 | 79 | 73 | 68 | 80 | 72 | 67 | 80 |
| 0,75 | 76 | 72 | 76 | 70 | 67 | 76 | 66 | 63 | 76 | 64 | 64 | 75 |
| 0,87 | 70 | 67 | 79 | 63 | 67 | 79 | 58 | 64 | 78 | 58 | 64 | 77 |
| 1,14 | 67 | 65 | 74 | 64 | 65 | 74 | 61 | 63 | 73 | 62 | 64 | 74 |
| 1,38 | 64 | 72 | 69 | 63 | 71 | 69 | 62 | 71 | 70 | 61 | 69 | 71 |
| 2,15 | 66 | 69 | 74 | 67 | 69 | 74 | 67 | 69 | 74 | 67 | 67 | 73 |
| 2,85 | 59 | 63 | 67 | 62 | 63 | 68 | 65 | 64 | 67 | 64 | 63 | 68 |

Von den GOEBEL'schen Resultaten unterscheiden sich die hier erhaltenen dadurch, daß zwischen 0,6 und 0,8% Na die Härten der langsam gekühlten Legierungen (der C-Reihe) kleiner sind als die der abgeschreckten (der A- und B-Reihe). Die Tabellenwerte zeigen, daß die Härten der Legierungen mit weniger als 0,5% Na sich auch nach dem Abschrecken mit der Zeit nicht mehr ändern. Dagegen ist bei den Na-reichen Legierungen — mit 0,6 bis 1,2% Na — die zeitliche Änderung um so größer, je höher die Abschrecktemperatur war. Das läßt sich aus dem Vergleich der Legierungen der A-Reihe (Abschreckungstemperatur 307°) mit denen der B-Reihe (Abschreckungstemperatur 250°) erkennen.

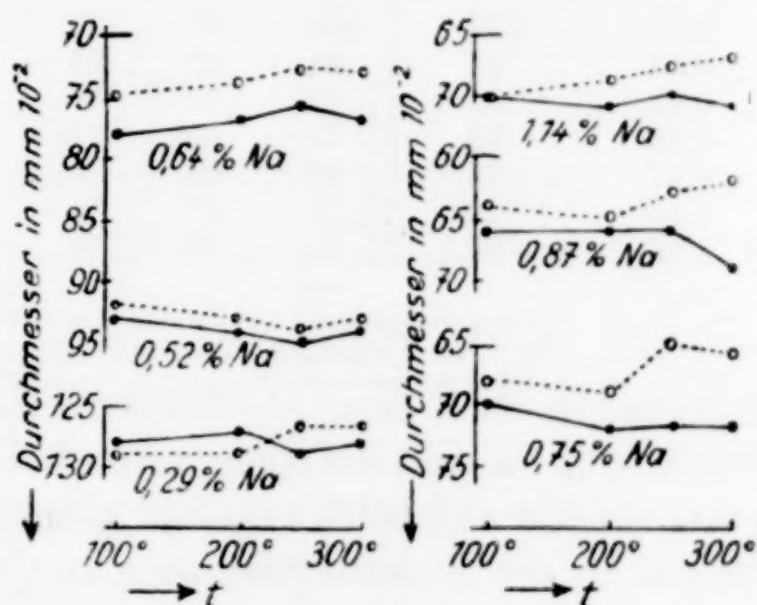


Fig. 20. Pb-Na

- — 5 Min. nach Abschr. von t° auf 20°
 ○ — 5 Tage nach Abschr. von t° auf 20°

Es wurden auch noch besondere Versuche darüber in der Weise angestellt, daß einzelne Legierungen der C-Reihe bei Temperaturen zwischen 300 und 100° erst 6 Stunden erhitzt und dann wieder auf 20° abgeschreckt wurden, worauf die Kugeleindrücke 5 Minuten nach

dem Abschrecken und noch einmal 5 Tage später gemessen wurden. Die Ergebnisse sind in Fig. 20 und der zugehörigen Tabelle 8 zusammengestellt. In den Teildiagrammen, die sich auf die verschiedenen Na-Gehalte beziehen, geben die Abstände zwischen den voll ausgezogenen Linien (5 Minuten nach dem Abschrecken) und den punktierten Linien (5 Tage nach dem Abschrecken) die Durchmesseränderung an und stellen dadurch ein gewisses Maß der Härteänderung in den 5 Tagen dar.

Tabelle 8

Pb-Na

Einfluß der Abschrecktemperatur auf die Härteänderung

| % Na | Durchmesser der Kugeleindrücke in 0,01 mm (1 Min. Belast. 8,3 kg) bei den Legierungen der C-Reihe 5 Minuten und 5 Tage nach mehrst. Erhitzen auf t^0 und Abschrecken von t^0 auf 20^0 für: | | | | | | | | |
|------|---|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|
| | vor Erhitzen auf t^0 | $t = 300$ | | $t = 250$ | | $t = 200$ | | $t = 100$ | |
| | | 5 Min. | | 5 Tage | | 5 Min. | | 5 Tage | |
| | | 5 Min. | 5 Tage | 5 Min. | 5 Tage | 5 Min. | 5 Tage | 5 Min. | 5 Tage |
| 0,29 | 127 | 128 | 127 | 129 | 127 | 127 | 129 | 128 | 129 |
| 0,52 | 95 | 94 | 93 | 95 | 94 | 94 | 93 | 93 | 92 |
| 0,64 | 80 | 77 | 73 | 76 | 73 | 77 | 74 | 78 | 75 |
| 0,75 | 75 | 72 | 66 | 72 | 65 | 72 | 69 | 70 | 68 |
| 0,87 | 76 | 69 | 62 | 66 | 63 | 66 | 65 | 66 | 64 |
| 1,14 | 73 | 71 | 67 | 70 | 68 | 71 | 69 | 70 | 70 |
| 2,85 | 68 | 70 | 69 | 71 | 70 | 72 | 71 | 71 | 72 |

Erst für Na-Gehalte von mehr als 0,52% gehen die Härteänderungen nach dem Abschrecken über die Fehlergrenzen hinaus. Für 0,64% Na sind die Änderungen bei allen Abschrecktemperaturen zwischen 100 und 300° ungefähr gleichgroß, für 0,75% Na wird das Maximum des Änderungsbetrages erst beim Abschrecken von mehr als 200°, und für 0,87% Na und höhere Na-Gehalte erst beim Abschrecken von 300° erreicht.

Die Widerstandsmessungen

Im Anschluß an die Bestimmungen der Kugeleindrücke wurden an analog hergestellten Drähten die Widerstände und deren Änderungen mit der Zeit zwischen 0,25 Stunden und 50 Tagen nach Herstellung gemessen.

Die Widerstände der A-, B- und C-Drähte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung sind in Fig. 21 (nach 0,25 Stunden) und Fig. 22 (nach 50 Tagen) gezeichnet, entsprechend den Zahlenwerten, die in der zugehörigen Tabelle 9 A, B, C angegeben sind.

In den Figg. 23 A, 23 B, 23 C und der entsprechenden Tabelle 10 A, B, C sind die zeitlichen Widerstandsänderungen pro-

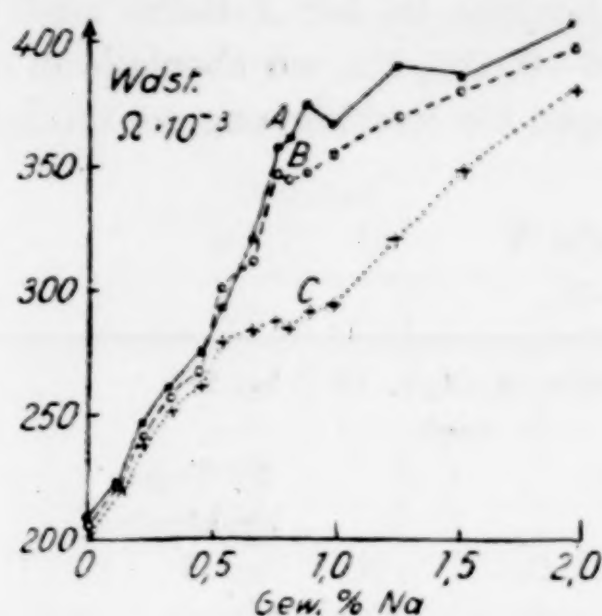


Fig. 21 Pb-Na
Nach 0,25 Std.

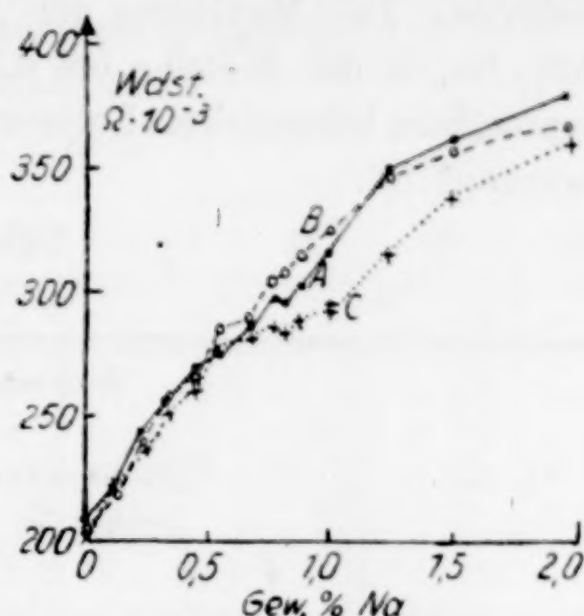


Fig. 22
Nach 50 Tagen

zentual bezogen auf die 0,25 Stunden nach Herstellung gemessenen Widerstände wiedergegeben.

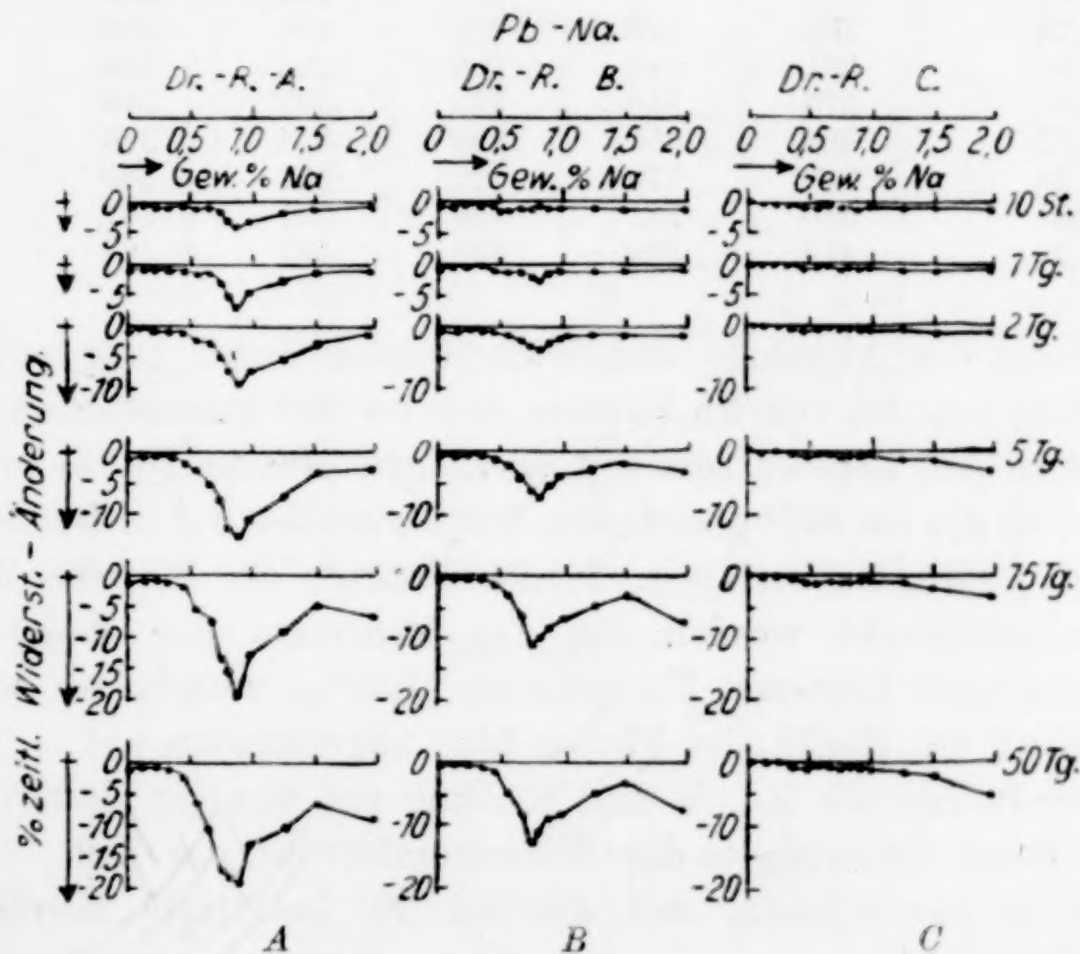


Fig. 23

Man sieht, daß die Widerstände der langsam abgekühlten Drähte (der C-Reihe) von 0—1,2% Na sich nicht wesentlich ändern, während die Widerstände der abgeschreckten Drähte (der A- und

der *B*-Reihe) mit Na-Gehalten über 0,5% (also in dem Gebiete, wo auch die Nachhärtung stattfindet) innerhalb von 50 Tagen stark abnehmen. Das Maximum der Abnahme in der *A*-Reihe liegt bei 0,88% Na, in der *B*-Reihe bei 0,76—0,80% Na, wo ebenfalls in den entsprechend behandelten Legierungen die Nachhärtung am stärksten ausgeprägt ist.

Tabelle 9

Pb-Na

| % Na | Widerstände in Ohm, 10^{-3} bei 20° | | | | | |
|------|---------------------------------------|----------|----------|------------------------|----------|----------|
| | nach | | | | | |
| | 0,25 Stunden Drahtreihe | | | 50 Tagen Drahtreihe | | |
| | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> |
| 0 | 208 | 204 | 203 | 206 | 204 | 203 |
| 0,12 | 223 | 219 | 222 | 221 | 219 | 222 |
| 0,21 | 246 | 240 | 238 | 244 | 239 | 237 |
| 0,33 | 261 | 258 | 252 | 257 | 257 | 251 |
| 0,45 | 276 | 267 | 263 | 270 | 265 | 261 |
| 0,54 | 294 | 301 | 279 | 275 | 287 | 276 |
| 0,66 | 321 | 314 | 284 | 287 | 289 | 283 |
| 0,76 | 358 | 349 | 288 | 298 | 305 | 286 |
| 0,80 | 361 | 346 | 285 | 296 | 308 | 283 |
| 0,88 | 375 | 348 | 292 | 303 | 316 | 290 |
| 0,97 | 368 | 355 | 294 | 318 | 325 | 291 |
| 1,24 | 390 | 370 | 322 | 351 | 349 | 317 |
| 1,51 | 386 | 381 | 349 | 361 | 357 | 342 |
| 1,96 | 419 | 399 | 383 | 381 | 368 | 363 |

Wenn die Abnahme des Widerstandes durch langsame Ausscheidung von Na von Pb_5Na_2 aus dem bei 20° übersättigten Mischkristall in den abgeschreckten Legierungen bedingt ist, so muß der Na-Gehalt des bei 307° gesättigten Mischkristalles, der in der *B*-Reihe, vorliegt, 0,88% Na betragen. In den Drähten der *B*-Reihe, die von 250° abgeschreckt wurden, ist das Maximum der Widerstandsabnahme nach kleineren Na-Gehalten (0,80%) verschoben, weil die Löslichkeit des Pb_5Na_2 im Pb bei 250° abgenommen hat.

Die Drähte der *A*-, *B*- und *C*-Reihe mit weniger als 0,54% Na zeigen keine Änderungen des Widerstandes mit der Zeit. Infolgedessen ist anzunehmen, daß der bei 20° gesättigte Mischkristall 0,5% Na enthält.

Trifft die obige Erklärung für die Widerstandsabnahme und die Nachhärtung zu, so ist bei längerem Erhitzen von Legierungen des Nachhärtungsgebietes auf höhere Temperaturen, für die sie zunächst ungesättigt sind, eine Widerstandszunahme mit der Zeit zu erwarten

Tabelle 10

Pb-Na

| % Na | Zeitliche Widerstandsänderungen in 0,1 % | | | | | | | |
|------|--|-----|-------|-----|------|------|------|------|
| | Drahtreihe A | | | | | | | |
| | nach | | | | | | | |
| | Stunden | | Tagen | | | | | |
| | 0,5 | 10 | 1 | 2 | 5 | 15 | 30 | 50 |
| 0 | -2 | -3 | -3 | -5 | -7 | -9 | -8 | -9 |
| 0,12 | -2 | -3 | -3 | -4 | -6 | -7 | -8 | -7 |
| 0,21 | -1 | -5 | -5 | -5 | -7 | -8 | -10 | -9 |
| 0,33 | -1 | -4 | -6 | -7 | -9 | -12 | -13 | -12 |
| 0,45 | -2 | -4 | -7 | -7 | -14 | -19 | -19 | -23 |
| 0,54 | -3 | -7 | -14 | -20 | -31 | -52 | -61 | -69 |
| 0,66 | -2 | -9 | -18 | -25 | -51 | -79 | -97 | -105 |
| 0,76 | -3 | -13 | -33 | -52 | -80 | -139 | -157 | -169 |
| 0,80 | -5 | -30 | -50 | -73 | -122 | -152 | -160 | -178 |
| 0,88 | -3 | -43 | -69 | -90 | -140 | -178 | -188 | -191 |
| 0,97 | -3 | -35 | -46 | -70 | -105 | -125 | -130 | -137 |
| 1,24 | -2 | -18 | -27 | -55 | -73 | -88 | -97 | -102 |
| 1,51 | -2 | -9 | -13 | -26 | -38 | -53 | -60 | -65 |
| 1,96 | -2 | -4 | -7 | -12 | -25 | -64 | -78 | -89 |

Drahtreihe B

| | | | | | | | | |
|------|----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|
| 0 | -1 | -1 | -1 | -2 | -2 | -2 | -3 | -2 |
| 0,12 | -1 | -3 | -2 | -2 | -3 | -4 | -3 | -3 |
| 0,21 | 0 | -1 | -2 | -2 | -3 | -2 | -3 | -3 |
| 0,33 | -2 | -2 | -1 | -2 | -1 | -3 | -4 | -4 |
| 0,45 | -3 | -4 | -5 | -5 | -6 | -8 | -8 | -7 |
| 0,54 | -3 | -7 | -10 | -11 | -21 | -31 | -39 | -48 |
| 0,66 | -5 | -10 | -13 | -22 | -40 | -61 | -69 | -80 |
| 0,76 | -4 | -10 | -21 | -31 | -63 | -112 | -122 | -126 |
| 0,80 | -3 | -13 | -27 | -36 | -72 | -100 | -109 | -112 |
| 0,88 | -3 | -15 | -18 | -25 | -58 | -82 | -88 | -93 |
| 0,97 | -2 | -9 | -12 | -20 | -40 | -70 | -77 | -84 |
| 1,24 | -4 | -7 | -10 | -16 | -29 | -50 | -53 | -57 |
| 1,51 | -1 | -7 | -9 | -15 | -20 | -32 | -36 | -38 |
| 1,96 | -2 | -9 | -10 | -15 | -35 | -68 | -75 | -78 |

Drahtreihe C

| | | | | | | | | |
|------|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 0 | +1 | +1 | -1 | 0 | +1 | +1 | +1 | +2 |
| 0,12 | -1 | -3 | -2 | -2 | -3 | -3 | -4 | -3 |
| 0,21 | 0 | -1 | -3 | -3 | -3 | -2 | -3 | -3 |
| 0,33 | +1 | -2 | -2 | -1 | -2 | -3 | -2 | -4 |
| 0,45 | -1 | -3 | -2 | -3 | -4 | -7 | -7 | -6 |
| 0,54 | -2 | -5 | -3 | -4 | -4 | -6 | -5 | -5 |
| 0,66 | -2 | -2 | -2 | -4 | -7 | -7 | -6 | -7 |
| 0,76 | -3 | -4 | -6 | -6 | -8 | -9 | -8 | -9 |
| 0,80 | -2 | -3 | -4 | -7 | -6 | -10 | -9 | -8 |
| 0,88 | -2 | -5 | -6 | -5 | -7 | -8 | -9 | -9 |
| 0,97 | -2 | -3 | -2 | -5 | -5 | -8 | -10 | -12 |
| 1,24 | -4 | -5 | -6 | -8 | -10 | -13 | -13 | -17 |
| 1,51 | -2 | -3 | -7 | -13 | -15 | -20 | -19 | -21 |
| 1,96 | -4 | -9 | -11 | -13 | -24 | -33 | -48 | -56 |

als Folge einer allmählichen Sättigung. Diese Erwartung wurde auch durch einige Versuche bestätigt, deren Ergebnisse in Tabelle 11 und Fig. 24 zusammengestellt sind.

Die Versuche wurden an Drähten der C-Reihe ausgeführt, da diese wegen ihrer langsamen Abkühlung zunächst den für 20° be-

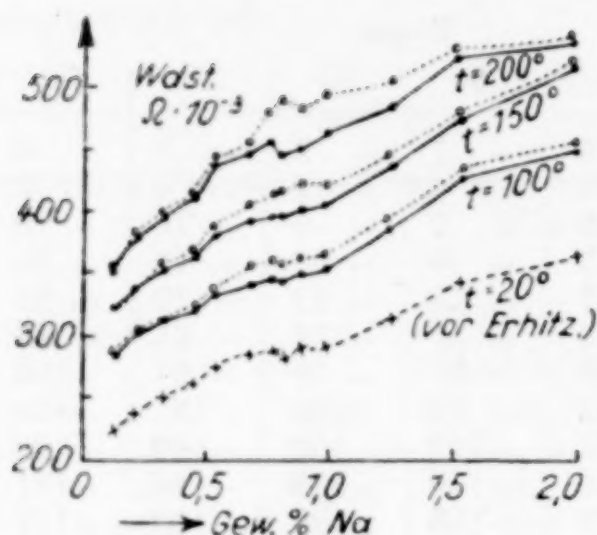


Fig. 24. Pb-Na

- — nach 3 Min. bei t°
- — nach 3 Stdn. bei t°

stehenden Gleichgewichtszustand ungefähr besitzen. In Fig. 24 bezeichnet die unterste ausgezogene Linie zwischen den durch Kreuze angegebenen Punkten die bei 20° vor dem Erhitzungsversuche gemessenen Widerstände der C-Drähte verschiedener Na-Gehalte. Bringt man die Drähte dieser Gehalte in Ölbäder von konstanten Temperaturen von 100°, 150° und von 200° und bestimmt 3 Minuten darauf die Widerstände, so findet man die in Fig. 24 durch die

anderen drei ausgezogenen Linien bezeichneten Werte. Bestimmt man die Widerstände derselben Drähte 3 Stunden später, so erhält man die Werte, die durch die entsprechenden punktierten Linien dargestellt sind.

Es zeigt sich, daß die Widerstände der Drähte, nachdem diese die Badtemperatur angenommen haben, nur in dem Konzentrationsbereich, in dem auch eine deutliche Nachhärtung auftritt (0,6% bis 1,2% Na), während der Erhitzung mit der Zeit noch weiter zunehmen. Der Maximalbetrag der Zunahme liegt für 100° bei 0,66% Na, verschiebt sich aber für 150° auf 0,76% und für 200° auf 0,80% Na.

Die Drähte wurden nach dem Erhitzen auf 100, 150 und 200° jedesmal wieder auf 20° abgeschreckt und dann 20 Tage liegen gelassen, um sie ihren ursprünglichen Zustand wieder annehmen zu lassen. Es trat während der Lagerung bei 20° auch die allmähliche Widerstandsabnahme (allerdings nicht bis ganz auf die vor dem Erhitzen gemessenen Werte) ein, wie sie bei den abgeschreckten Drähten der A- und B-Reihe von vornherein beobachtet war.

Der Einfluß der Temperatur auf die zeitliche Widerstandsänderung während des Erhitzens und nach dem Wiederabschrecken steht in enger Beziehung zu dem Einflusse der Abschrecktemperatur

auf die zeitliche Nachhärtung, von dem bereits auf S. 18 die Rede war. In beiden Fällen verschiebt sich das Maximum der Änderung für höhere Erhitzungs- und Abschrecktemperaturen nach höheren Na-Gehalten.

Tabelle 11

Pb-Na

Zeitliche Widerstandsänderungen bei höheren Temperaturen t und nach Abschrecken von t^0 auf 20^0

W = Widerstand bei t^0 bzw. 20^0 , in $\text{Ohm} \cdot 10^{-3}$.

p = zeitliche Änderung von W in $0,1\%$ bei t bzw. bei 20^0 nach Abschrecken von t^0 .

| bei: % Na | | 20° vor Erh. | $t = 100^0$ nach | | 20° abg. v. 100^0 n. | | $t = 150^0$ nach | | 20° abg. v. 150^0 n. | | $t = 200^0$ nach | | 20° abg. v. 200^0 n. | |
|--------------|-----|--------------------|---------------------|------|---------------------------|-----|---------------------|------|---------------------------|-----|---------------------|------|---------------------------|------|
| | | | 3 | 3 | 10 | 20 | 3 | 3 | 10 | 20 | 3 | 3 | 10 | 20 |
| | | | Mn. | Std. | Mn. | Tg. | Mn. | Std. | Mn. | Tg. | Mn. | Std. | Mn. | Tg. |
| 0,12 | p | | | +7 | | -4 | | +6 | | 0 | | -8 | | -4 |
| | w | 222 | 286 | 288 | 223 | 222 | 322 | 324 | 222 | 222 | 356 | 353 | 224 | 223 |
| 0,45 | p | | | +9 | | -7 | | +11 | | -8 | | +8 | | -11 |
| | w | 261 | 320 | 323 | 264 | 262 | 362 | 366 | 263 | 261 | 410 | 413 | 267 | 264 |
| 0,54 | p | | | +18 | | -18 | | +21 | | -14 | | +9 | | -18 |
| | w | 276 | 333 | 339 | 284 | 279 | 380 | 388 | 284 | 280 | 439 | 443 | 285 | 280 |
| 0,66 | p | | | +52 | | -70 | | +43 | | -88 | | +25 | | -87 |
| | w | 283 | 340 | 358 | 312 | 290 | 392 | 409 | 320 | 292 | 446 | 457 | 328 | 299 |
| 0,76 | p | | | +37 | | -65 | | +46 | | -87 | | +56 | | -103 |
| | w | 286 | 348 | 361 | 313 | 293 | 397 | 415 | 326 | 298 | 454 | 480 | 336 | 302 |
| 0,80 | p | | | +43 | | -46 | | +56 | | -72 | | +100 | | -125 |
| | w | 282 | 343 | 358 | 305 | 291 | 396 | 418 | 319 | 296 | 446 | 490 | 341 | 298 |
| 0,88 | p | | | +31 | | -32 | | +42 | | -38 | | +69 | | -100 |
| | w | 290 | 351 | 362 | 308 | 298 | 402 | 423 | 312 | 300 | 450 | 481 | 339 | 305 |
| 0,97 | p | | | +36 | | -20 | | +35 | | -16 | | +70 | | -70 |
| | w | 291 | 353 | 366 | 301 | 295 | 407 | 421 | 310 | 305 | 463 | 495 | 335 | 312 |
| 1,24 | p | | | +23 | | -13 | | +22 | | -18 | | +40 | | -52 |
| | w | 314 | 388 | 397 | 320 | 316 | 436 | 446 | 320 | 314 | 484 | 504 | 326 | 309 |
| 1,51 | p | | | +24 | | -9 | | +8 | | -35 | | +10 | | -31 |
| | w | 342 | 429 | 439 | 340 | 337 | 477 | 481 | 348 | 336 | 525 | 530 | 340 | 330 |
| 1,96 | p | | | +18 | | -9 | | +10 | | -17 | | +13 | | -26 |
| | w | 362 | 450 | 458 | 358 | 355 | 519 | 524 | 351 | 345 | 538 | 545 | 349 | 340 |

Die Widerstandszunahme während der mehrstündigen Erhitzung ist auf die Lösung von Pb_5Na_2 in diesen Mischkristallen zurückzuführen, die nach dem Abschrecken auf 20^0 eintretende Widerstandsabnahme und auch die Nachhärtung auf eine Ausscheidung des Pb_5Na_2 aus den übersättigten Mischkristallen, welche langsamer vor sich geht als die Auflösung.

Bei den Legierungen mit den größten Na-Gehalten (1,51% und 1,96% Na), die außerhalb des Nachhärtungsgebietes liegen, nimmt

mit der Zeit der Widerstand ebenfalls merklich ab, und zwar in allen drei Drahtreihen. Die verschiedene Vorbehandlung kann also nicht die Ursache dieser Abnahme sein. Es scheint, daß der Na-Gehalt dieser Legierungen bei gewöhnlicher Temperatur mit der Zeit etwas abnimmt, wodurch die Widerstandsabnahme erklärt werden könnte.

Bestätigt wurde diese Vermutung durch die Feststellung, daß nach dem Erhitzen der C-Drähte während 3 Stunden bei 200° in Paraffinöl, nachdem sie 50 Tage lang gelagert hatten, ein deutlicher Na-Verlust gegenüber dem ursprünglichen Gehalt eingetreten war, indem statt 1,51% nur 1,39% und statt 1,96% nur noch 1,72% Na gefunden wurden.

Blei-Kalium

Zum Vergleich mit den Pb-Na-Legierungen wurden an einigen Pb-K-Legierungen in entsprechender Weise die Kugeleindrücke, die spezifischen Widerstände und deren Änderungen mit der Zeit gemessen.

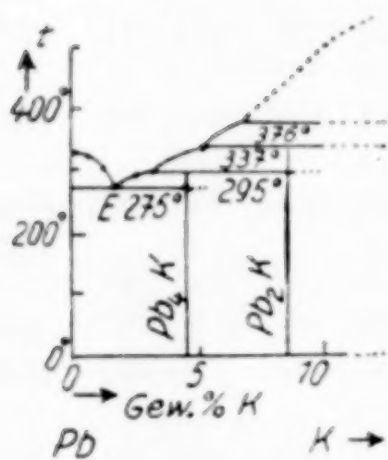


Fig. 25

Pb und K bilden eine Reihe inkongruent schmelzender Verbindungen. Nach SMITH¹⁾ ist die Pb-reichste Verbindung Pb_4K nur unter 295° beständig. Sie scheidet sich bei tieferen Temperaturen aus Schmelzen mit weniger als 3,6% K primär und bei 275° und 1,7% K eutektisch neben Pb aus, ohne merklich Pb zu lösen oder selbst in diesem

löslich zu sein (zu vergleichen Teilzustandsdiagramm Fig. 25).

Die Messungen der Kugeleindrücke

In derselben Weise wie bei den Pb-Na-Legierungen sind für die entsprechend vorbehandelten Pb-K-Legierungsreihen A, B und C die Durchmesser der Kugeleindrücke in Abhängigkeit vom K-Gehalte in Fig. 26 (0,25 Stunden nach Herstellung) und in Fig. 27 (30 Tage nach Herstellung) dargestellt, während die zugrunde liegenden Zahlenwerte in der zugehörigen Tabelle 12 A, B und C enthalten sind.

In allen drei Legierungsreihen nimmt die Härte bis zur eutektischen Konzentration (1,7% K) ungefähr proportional dem K-Gehalte, und bei höheren Konzentrationen etwas stärker als proportional diesem zu.

¹⁾ D. P. SMITH, Z. anorg. Chem. 56 (1908), 133.

Zeitlich tritt — wahrscheinlich infolge einer Vergrößerung des Korns — eine Härteabnahme nur bei der eutektischen Legierung

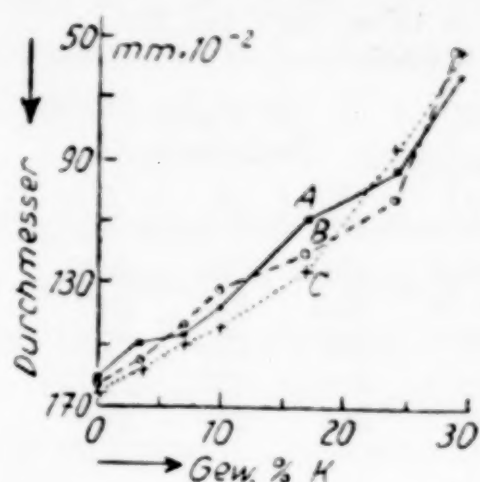
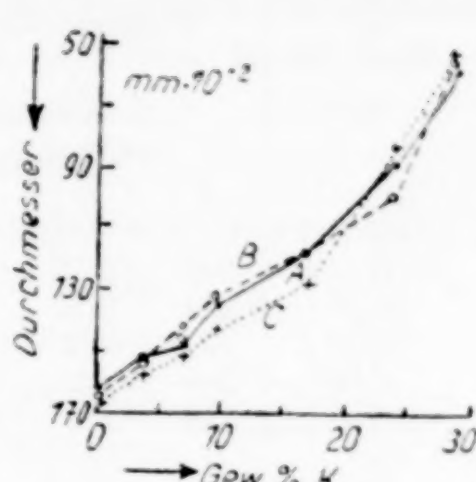


Fig. 26

Pb-K

Fig. 27



Durchmesser der Kugeleindrücke

nach 0,25 Std.

nach 30 Tagen

der A-Reihe hervor, die anfänglich auch merklich härter ist als die längere Zeit bei 250° erhitzten Legierungen der Reihen B und C. Eine Nachhärtung ist bei keiner der Legierungen zu beobachten.

Tabelle 12

Pb-K

| % K | Durchmesser der Kugeleindrücke in 0,01 mm (1 Minute Belastung 8,3 kg) nach | | | | | |
|------|---|-----|-----|-----------------|-----|-----|
| | 0,25 Stunden | | | 30 Tagen | | |
| | Legierungsreihe | | | Legierungsreihe | | |
| | A | B | C | A | B | C |
| 0 | 161 | 163 | 164 | 162 | 164 | 165 |
| 0,35 | 149 | 155 | 158 | 152 | 154 | 158 |
| 0,70 | 146 | 144 | 150 | 148 | 142 | 152 |
| 0,98 | 138 | 132 | 144 | 135 | 133 | 143 |
| 1,70 | 108 | 120 | 126 | 118 | 118 | 127 |
| 2,40 | 93 | 102 | 86 | 89 | 99 | 83 |
| 2,90 | 62 | 53 | 54 | 58 | 55 | 52 |

Die Widerstandsmessungen

Für die entsprechend wie oben hergestellten Pb-K-Drahtreihen A, B und C sind die Widerstände in Abhängigkeit vom K-Gehalte für 0,25 Stunden und für 50 Tage nach Herstellung in der Tabelle 13 enthalten.

Die Widerstandsänderungen mit der Zeit, prozentual bezogen auf die 0,25 Stunden nach Herstellung gemessener Werte, sind in den Figuren 28 A, B, C wiedergegeben.

Tabelle 13

Pb-K

| % K | Widerstände in Ohm · 10 ⁻³ bei 20° nach | | | | | |
|------|---|-----|-----|------------------------|-----|-----|
| | 0,25 Stunden Drahtreihe | | | 50 Tagen Drahtreihe | | |
| | A | B | C | A | B | C |
| 0 | 208 | 204 | 203 | 206 | 204 | 203 |
| 0,22 | 224 | 220 | 219 | 220 | 218 | 217 |
| 0,35 | 227 | 223 | 225 | 222 | 220 | 221 |
| 0,60 | 248 | 240 | 237 | 238 | 232 | 227 |
| 0,96 | 266 | 259 | 261 | 252 | 249 | 249 |

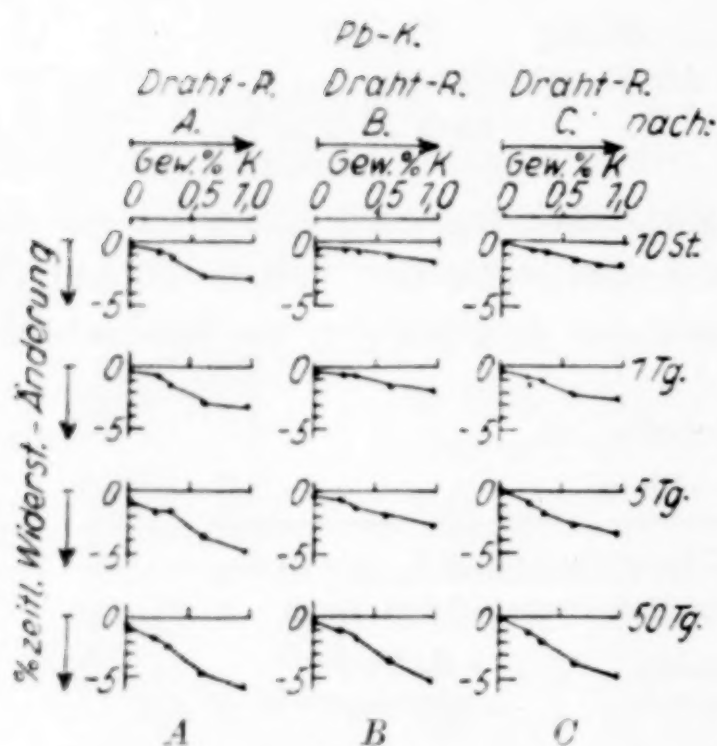


Fig. 28

Auf höhere K-Gehalte als etwa 1% konnten die Widerstandsmessungen nicht ausgedehnt werden, da solche Drähte zu brüchig waren.

Im Gegensatz zu dem Verhalten der Härten sind bei den Widerständen beträchtliche Abnahmen mit der Zeit festzustellen. Diese sind aber längst nicht so groß wie bei den Pb-Na-Legierungen mit 0,6—1,2% Na und sind fast proportional den K-Gehalten. Diese

Abnahmen unterscheiden sich auch nur wenig für die drei Drahtreihen und sind also von der Vorbehandlung in der Hauptsache unabhängig. Das allein bei den A-Drähten vorhandene Abklingen des Kaltbearbeitungseffektes fällt nur wenig ins Gewicht.

Die Unterschiede im Verhalten der Pb-K-Legierungen im Vergleich zu dem der Pb-Na-Legierungen mit weniger als 1% Na beruhen auf der größeren Oxydierbarkeit der Gb-K-Legierungen. Auch die Pb-Na-Legierungen mit 1,5 und 2% Na oxydieren sich schnell, weil in diesen Legierungen die Verbindung Pb_5Na_2 schon in größerer Menge in freiem Zustande neben dem Pb-reichen Mischkristalle vorhanden ist, und ihre Eigenschaften in bezug auf Härte, Widerstand und Angreifbarkeit, die denen der Verbindung Pb_4K bei den Pb-K-Legierungen nahestehen, kommen zur Geltung.

Die bei den Pb-Na-Legierungen auftretende, durch Abschrecken bedingte Nachhärtung und die besonders große Widerstandsabnahme mit der Zeit beruhen allein auf den Vorgängen im Mischkristall und fehlen bei den Pb-K-Legierungen, weil das K im festen Pb nicht merklich löslich ist.

Blei-Quecksilber

In Fig. 29 sind die Beobachtungen von JAENECKE¹⁾, PUSCHIN²⁾ und FAY und NORTH³⁾ in einem Zustandsdiagramm der Pb-Amalgame zusammengestellt. Die Kurve des Endes der Kristallisation entspricht den zweiten Knicken auf den Abkühlungskurven nach JAENECKE. Die Länge der Eutektikalen ist nach den Beobachtungen von FAY und NORTH gezeichnet. Danach bilden Pb und Hg eine Reihe von Mischkristallen von 0 bis 37% Hg.

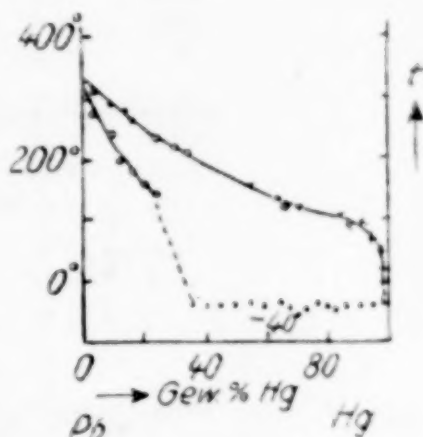


Fig. 29

Die Messungen von Kugeleindrücken an Pb-Amalgamen

Für abgeschreckte Pb-Amalgame fand GOEBEL⁴⁾, daß in 90 Tagen die Härte bei Gehalten von 15–30% Hg zunimmt, bei Gehalten von 5–12% Hg abnimmt. Dagegen fand MANSURI⁵⁾, daß

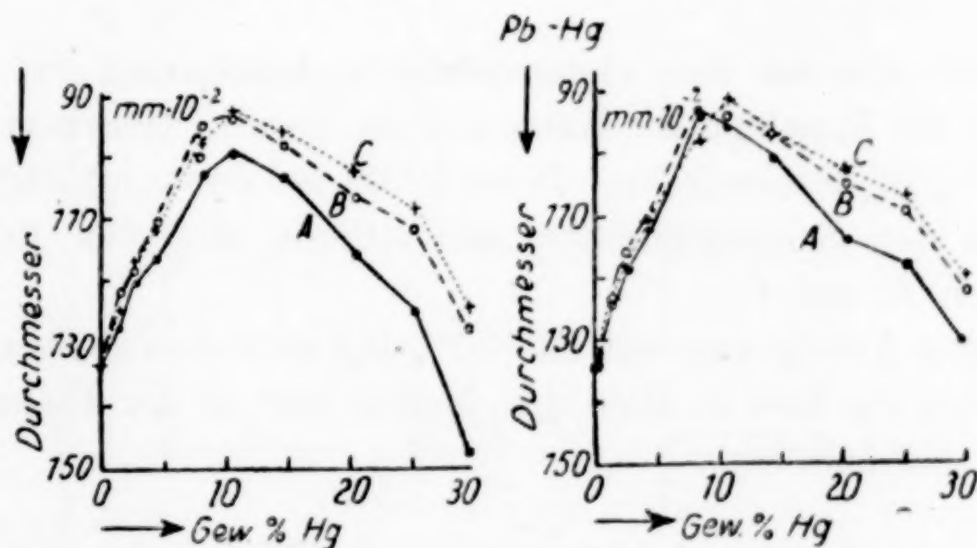


Fig. 30

Pb-Hg

Fig. 31

Durchmesser der Kugeleindrücke

nach 0,25 Std.

nach 60 Tagen

● — A ○ - - - B × - - - C

¹⁾ E. JAENECKE, Z. phys. Chem. **60** (1907), 400.

²⁾ N. A. PUSCHIN, Z. anorg. Chem. **36** (1903), 209.

³⁾ H. FAY u. E. NORTH, Am. Chem. Journ. **25** (1901), 216.

⁴⁾ J. GOEBEL, Z. Metallk. **14** (1922), 393.

⁵⁾ Q. A. MANSURI, Z. anorg. u. allg. Chem. **132** (1922), 65.

in 2 Tagen die Härte bei Gehalten zwischen 2 und 12% Hg stark und zwischen 15 und 30% Hg wenig zunimmt.

Die Nachprüfung der Härteänderung durch Aufnahme von Kugeleindrücken an drei entsprechend wie früher hergestellten Legierungsreihen *A*, *B* und *C* führte zu Ergebnissen, die in den Figg. 30 (0,25 Stunden nach Herstellung) und 31 (60 Tage danach) und der zugehörigen Tabelle 14 *A*, *B*, *C* angegeben sind.

Tabelle 14

Pb-Hg

| % Hg | Durchmesser der Kugeleindrücke in 0,01 mm (1 Minute Belastung 5,3 kg) nach | | | | | |
|------|--|----------|----------|-----------------------------|----------|----------|
| | 0,25 Stunden Legierungsreihe | | | 60 Tagen Legierungsreihe | | |
| | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> |
| 0 | 132 | 134 | 134 | 133 | 135 | 135 |
| 1,1 | 127 | 122 | 125 | 125 | 123 | 124 |
| 2,3 | 120 | 118 | 117 | 119 | 116 | 118 |
| 4,2 | 116 | 110 | 112 | 112 | 111 | 111 |
| 8,1 | 102 | 95 | 98 | 93 | 93 | 98 |
| 10,3 | 99 | 94 | 93 | 96 | 94 | 91 |
| 14,8 | 103 | 98 | 96 | 101 | 97 | 97 |
| 20,4 | 116 | 107 | 103 | 114 | 105 | 103 |
| 25,0 | 125 | 112 | 109 | 118 | 109 | 107 |
| 29,8 | 148 | 128 | 125 | 130 | 122 | 120 |

Danach ist bei den abgeschreckten Amalgamen der *A*-Reihe eine deutliche Zunahme der Härte mit der Zeit bei Gehalten zwischen 4 und 10% Hg festzustellen. Diese fehlte bei den nachträglich etwa 25° unter den Schmelzpunkten mehrstündig erhitzten Amalgamen der Reihen *B* und *C*.

Bei den Amalgamen mit 20—30% Hg tritt eine merkliche Nachhärtung mit der Zeit in allen drei Reihen auf, in der Reihe *A* sogar eine sehr beträchtliche.

Die Widerstandsmessungen an Pb-Amalgamen

Für drei entsprechend wie früher hergestellte Drahtreihen *A*, *B*, *C* sind die Widerstände der Drähte in Abhängigkeit vom Hg-Gehalt in der Tabelle 15 angegeben für 0,25 Stunden und für 50 Tage nach Herstellung.

Die Widerstandsänderungen mit der Zeit, prozentual bezogen auf die 0,25 Stunden nach Herstellung gemessenen Werte, sind in den Figuren 32*A*, *B* und *C* wiedergegeben.

Tabelle 15

Pb-Hg

| % Hg | Widerstände in Ohm · 10 ⁻³ bei 20° nach | | | | | |
|------|---|-----|-----|------------------------|-----|-----|
| | 0,25 Stunden Drahtreihe | | | 50 Tagen Drahtreihe | | |
| | A | B | C | A | B | C |
| 0 | 208 | 204 | 203 | 206 | 204 | 203 |
| 1,1 | 217 | 219 | 221 | 218 | 220 | 222 |
| 3,2 | 254 | 258 | 255 | 257 | 260 | 257 |
| 6,4 | 303 | 304 | 309 | 306 | 309 | 312 |
| 8,4 | 322 | 327 | 329 | 330 | 331 | 330 |
| 10,2 | 377 | 381 | 384 | 383 | 383 | 385 |
| 15,6 | 428 | 416 | 419 | 430 | 417 | 421 |
| 20,1 | 479 | 468 | 448 | 478 | 474 | 451 |
| 25,3 | 572 | 536 | 521 | 569 | 539 | 524 |
| 30,2 | 653 | 613 | 578 | 641 | 611 | 579 |

Bei den abgeschreckten Drähten der A-Reihe nimmt der Widerstand des Pb und der Amalgame bis 0,5% Hg mit der Zeit ab, weil

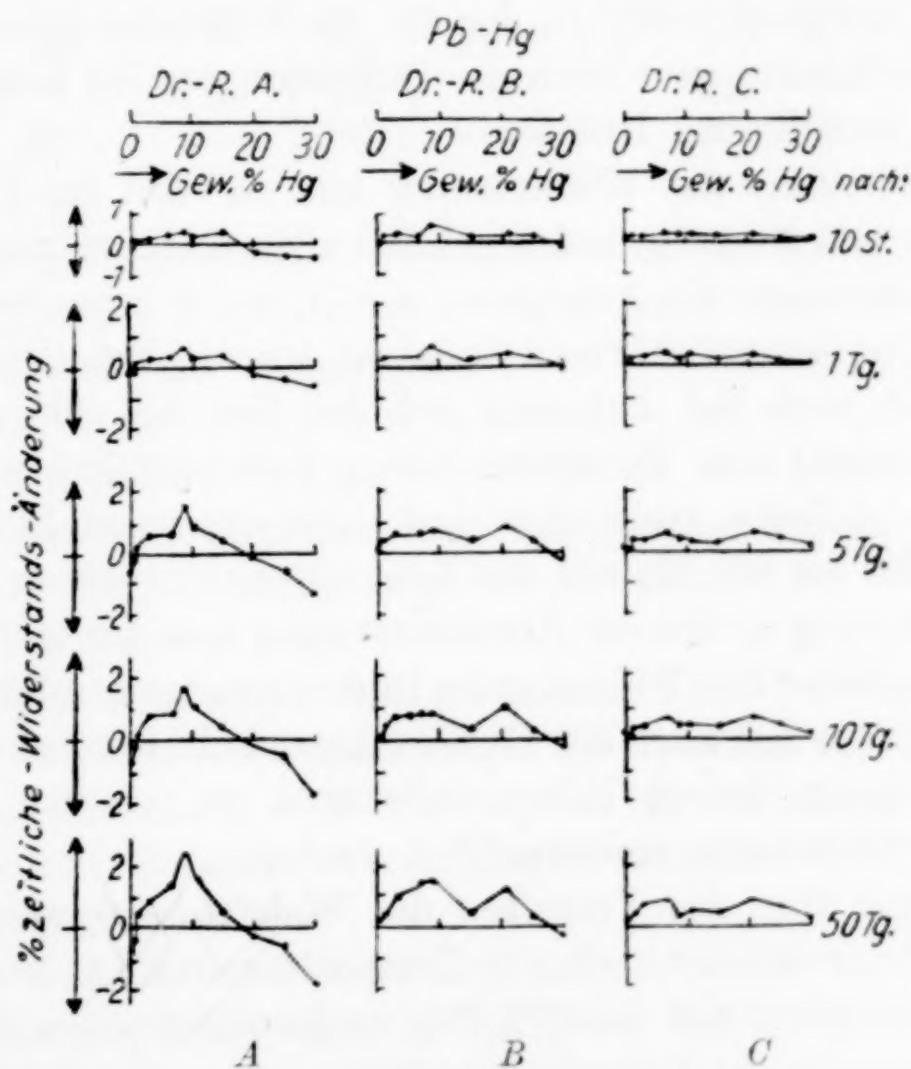


Fig. 32

hier der Kaltbearbeitungseffekt abklingt. Diese Abnahme des Widerstandes wird bei den Legierungen mit 1—15% Hg durch eine Zu-

nahme verdeckt, erst bei den nach Hg-reicheren, mit 20—30% Hg, tritt wieder eine Abnahme, und zwar eine größere, auf.

Die Abnahmen des Widerstandes fehlen in den durch nachträgliches Erhitzen homogenisierten Amalgamdrähten der B- und C-Reihe.

Die Widerstandsabnahme bei den A-Drähten zwischen 20 und 30% Hg kann wohl darauf zurückgeführt werden, daß geringe Mengen von flüssigem Hg in ihnen enthalten sind, was nach dem Zustandsdiagramm sehr wohl möglich ist. Wenn das flüssige Hg in die Mischkristalle diffundiert, muß der Widerstand abnehmen, denn der spezifische Widerstand des flüssigen Hg ist bedeutend größer als der der festen Amalgame. Wahrscheinlich ist auch die oben erwähnte starke Nachhärtung der Hg-reichen Amalgame durch dieses allmähliche Diffundieren von anfänglich noch vorhandenem flüssigen Hg bedingt. In geringerem Maße tritt diese Nachhärtung allerdings auch bei den länger erhitzten Stücken der B- und C-Reihen auf, während die Widerstandsabnahme in den entsprechenden B- und C-Drähten fast ganz fehlt. In den für die Kugeleindrücke benutzten kompakten Stücken geht eben die Diffusion des Hg langsamer vor sich als in den dünnen Drähten.

Eine Zunahme des Widerstandes mit der Zeit im Gebiete der Hg-Gehalte von 2—12% findet sich bei allen drei Drahtreihen, doch unterscheiden sich die Amalgame der A-Reihe von den anderen durch eine bedeutend stärkere Zunahme bei 8% Hg. Dieser Unterschied kann zum Teil auf eine mit der Zeit bei 20° eintretende Homogenisierung von Schichtkristallen zurückgeführt werden, die nur in der A-Reihe vorhanden sind. Der stärkeren Zunahme des Widerstandes bei 8% Hg mit der Zeit entspricht auch ein Maximum der Nachhärtung in diesem Konzentrationsgebiet der A-Reihe.

Die Zunahme des Widerstandes in den Amalgamen der Reihen B und C und zum Teil auch der Reihe A kann wohl nur auf einen langsamen Vorgang, dessen Natur unbekannt ist, in den homogenisierten Mischkristallen zurückgeführt werden.

Versuche über das Verhalten des Widerstandes während eines längeren Erhitzens bei höherer Temperatur wurden an neu hergestellten Drähten mit 2—28% Hg vorgenommen, die sofort nach dem Abschrecken der Schmelze gezogen wurden, also den A-Drähten entsprachen.

Das Erhitzen dauerte 3 Stunden bei Temperaturen, die etwa 50—25° unter den Erstarrungspunkten der Amalgame liegen.

Die Ergebnisse sind in der beistehenden Tabelle 16 zusammengestellt.

Tabelle 16

Pb-Hg

Zeitliche Widerstandsänderungen bei höheren Temperaturen und nach Wiederabschrecken auf 20°

W = Widerstand bei t^0 in $\text{Ohm} \cdot 10^{-3}$.

p = zeitliche Änderung von W bei t^0 in 0,1%.

| bei $t = 20^0$ | | $t = x^0$ nach Minuten | | | | | $t = 20^0$ (n. Abschr. v. x^0) n. | | |
|------------------|-----------------|---------------------------|-------------|------------|------------|------------|---|------------|-----------|
| % Hg | vor Erhitzen | für $x = ^0\text{C}$. | 3 | 30 | 60 | 180 | Min. 10 | Tagen 1 | 20 |
| 2,8 <i>w</i> | 248 | 200 | $p=$ 396 | +10 400 | +8 399 | +13 401 | $p=$ 252 | -8 250 | -9 250 |
| 7,7 <i>w</i> | 319 | 200 | $p=$ 454 | -6 451 | +2 455 | +8 457 | $p=$ 324 | +1 324 | +5 325 |
| 14,5 <i>w</i> | 417 | 150 | $p=$ 534 | -8 530 | -13 527 | -11 528 | $p=$ 409 | +5 411 | +3 410 |
| 21,2 <i>w</i> | 497 | 100 | $p=$ 579 | -6 575 | -10 573 | -15 570 | $p=$ 488 | -4 486 | -3 487 |
| 27,9 <i>w</i> | 621 | 80 | $p=$ 682 | -9 676 | -15 672 | -24 666 | $p=$ 605 | -4 602 | -6 601 |

Bei dem Pb-reichsten Amalgam — mit 2,8% Hg — bemerkt man während des Erhitzens eine schnell zum Abschluß kommende geringe Zunahme des Widerstandes.

Bei dem nächst-Pb-reichen Amalgam — mit 7,7% Hg — wurde in der ersten halben Stunde des Erhitzens eine Abnahme, später aber eine dauernde Zunahme des Widerstandes beobachtet.

An den übrigen Amalgamen traten während des Erhitzens nur Widerstandsabnahmen ein.

Sämtliche Amalgame, mit Ausnahme des Pb-reichsten, wiesen nach dem Erhitzen einen leichten grauen Beschlag von Hg an ihren Befestigungsröhren auf. Der Verlust von Hg verkleinert den Widerstand, wodurch die beschriebene abnorme Abnahme des Widerstandes ihre Erklärung findet.

Nach dem Wiederabschrecken auf 20° trat im Verlauf von 20 Tagen bei den Amalgamen mit 7,7% und 14,5% Hg eine Zunahme, bei dem Pb-ärmsten mit 27,9% eine weitere Abnahme des Widerstandes ein, was mit den früheren Beobachtungen an den A- und B-Drähten in Übereinstimmung ist.

Thalliumlegierungen

Im Anschluß an die Untersuchungen über die Pb-reichen Legierungen wurden auch noch einige Versuche an entsprechenden Tl-reichen Legierungen ausgeführt.

Das Tl steht dem Pb auch betreffs seines inneren Diffusionsvermögens nahe. Die in ihm durch Kaltbearbeitung hervorgerufenen Eigenschaftsänderungen verschwinden — wenn auch langsam — bei 20° und die in ihm gelösten Metalle diffundieren schon merklich bei 20°, wie aus der Zunahme des Widerstandes in einem aus Pb- und Tl-Körnchen gepreßten Drahte hervorgeht.¹⁾

Härteänderungen von Tl und Tl-reichen Legierungen wurden nicht untersucht, weil sie noch weniger genau zu verfolgen waren als die vom Pb und dessen Legierungen, da Tl (Brinellhärte = 2,7²⁾) erheblich weicher ist als Pb (Brinellhärte = 4,0).

Die Widerstandsmessungen am Tl und den Tl-reichen Legierungen haben erheblich größere Fehler als die an den Pb-Legierungen. Die Weichheit des Materials läßt es nicht zu, Drähte mit wirklich gleichmäßigen Querschnitten zur Bestimmung der Widerstände herzustellen, und infolge der größeren Oxydationsgeschwindigkeit bedecken sich die Drähte schon nach wenigen Tagen auch* unter Paraffinöl mit braunem $Tl_2O \cdot H_2O$, wodurch der Querschnitt der metallisch leitenden Teile vermindert und eine ständige Zunahme des Widerstandes hervorgerufen wird.

Die nebenstehende Tabelle 17 „Tl-Widerstände“ gibt die Beobachtungen an vier Drähten *A*, *B*, *B'* und *C* aus reinem Tl wieder. Dabei wurde der Widerstand des *A*-Drahtes nach Abschrecken der Schmelze auf 20° und Ziehen des Drahtes sofort bestimmt, während der *B*-Draht nach dem Ziehen 2 Stunden bei 250° (also oberhalb des Umwandlungspunktes des Tl bei 232°³⁾) und der *B'*-Draht 2 Stunden bei 200° erhitzt und dann auf 20° abgeschreckt wurden. Der *C*-Draht wurde nach 2stündigem Erhitzen bei 250° langsam auf 20° abgekühlt.

Wie die Tabelle 17 zeigt, tritt nur bei dem *A*-Draht infolge der allmählichen Abnahme des Kaltbearbeitungseffektes eine Abnahme des Widerstandes mit der Zeit ein, während derselbe bei den anderen

¹⁾ G. MASING, Z. anorg. Chem. 62 (1909), 294.

²⁾ N. S. KURNAKOW, S. SHEMSHUTSHNY u. V. TATARIN, Z. anorg. Chem. 64 (1909), 160.

³⁾ M. LEVIN, Z. anorg. Chem. 45 (1905), 31.

Drähten von Anfang an zunimmt. Auch bei dem *A*-Draht tritt aber schon nach einem Tage eine Zunahme des Widerstandes ein.

Tabelle 17
Tl-Widerstände bei 20°

| Draht | Widerstand Ohm · 10 ⁻³ 0,25 Stunden nach Herst. | Zeitliche Widerstandsänderungen in 0,1% | | | | | | | | | | |
|-----------|---|---|----|----|-------|----|----|----|-----|-----|-----|-----|
| | | nach | | | | | | | | | | |
| | | Stunden | | | Tagen | | | | | | | |
| | | 1 | 6 | 10 | 1 | 2 | 3 | 5 | 10 | 15 | 30 | 50 |
| <i>A</i> | 189 | -1 | -2 | -1 | +1 | +3 | +3 | +5 | +8 | +9 | +11 | +12 |
| <i>B</i> | 184 | +1 | +2 | +4 | +3 | +5 | +6 | +9 | +12 | +15 | +15 | +17 |
| <i>B'</i> | 187 | 0 | +1 | +3 | +4 | +7 | +8 | +9 | +11 | +14 | +16 | +16 |
| <i>C</i> | 186 | +1 | +1 | +2 | +3 | +3 | +5 | +7 | +10 | +15 | +18 | +18 |

Da die Widerstände in den *B*- und *B'*-Drähten in gleicher Weise zunehmen, kann die Zunahme bei dem *B*-Draht, der oberhalb der Umwandlungstemperatur des Tl abgeschreckt wurde, nicht darauf zurückgeführt werden, daß nach dem Abschrecken in ihm noch Reste der oberhalb 232° beständigen β -Form vorhanden sind, die sich mit der Zeit in die α -Form umwandeln. Die α -Form hat nach GUERTLER-SCHULZE¹⁾ einen höheren Widerstand als die andere. Der Widerstand könnte also mit der Umwandlung zunehmen.

Thallium-Blei

Nach den Untersuchungen von KURNAKOW²⁾ und anderen Forschern bilden Tl und Pb zwei Mischkristallreihen, die eine von 0 bis 6,5% Pb, die andere von 23 bis 100% Pb.

Die Widerstandsmessungen

Die Widerstände der beiden Mischkristallreihen ändern sich mit dem Pb-Gehalt auf der in Fig. 33 dargestellten Kurve, die nach den Zahlenwerten der *C*-Drahtreihe (gemessen an langsam gekühlten Drähten) in der nebenstehenden Tabelle 18 *C* für 0,25 Stunden nach Herstellung gezeichnet ist. Diese Tabelle 18 enthält auch die Widerstände 0,25 Stunden und 50 Tage nach Herstellung für die anderen Drahtreihen *A*, *B* und

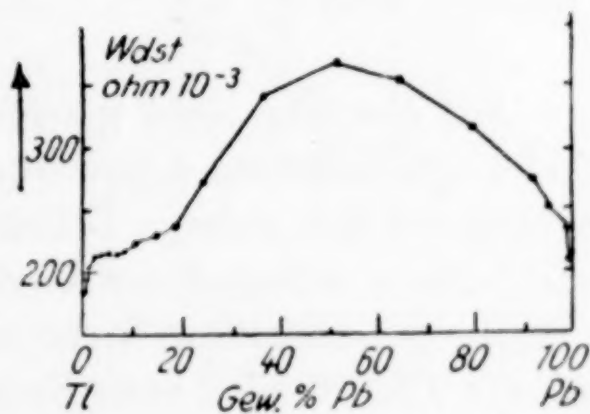


Fig. 33 Tl-Pb nach 0,25 Std.

¹⁾ W. GUERTLER u. A. SCHULZE, Z. phys. Chem. 104 (1923), 276.

²⁾ N. S. KURNAKOW, Z. anorg. Chem. 52 (1907), 431; L. GUILLET, Rev. Met. mem. 18 (1921), 758; CL. DI CAPUA, Atti dei Lincei R. Acc. (5) I (1923), 343.

B' , die entsprechend wie bei den früheren Legierungen hergestellt waren. Dabei waren vor dem Abschrecken auf 20° die B -Drähte bei 250° , die B' -Drähte aber bei 120° mehrere Stunden lang erhitzt worden, was eine Homogenisierung im einen Falle oberhalb, im anderen Falle unterhalb des Umwandlungsgebietes der Tl-Legierungen bedeutet.

Tabelle 18

Tl-Pb

| % Pb | Widerstände in Ohm $\cdot 10^{-3}$ bei 20° | | | | | | | |
|-------|---|-----|-----|-----|-------------------------|-----|-----|-----|
| | nach | | | | | | | |
| | 0,25 Stunden Drahtreihe | | | | 50 Tagen Drahtreihe: | | | |
| | A | B | B' | C | A | B | B' | C |
| 0 | 189 | 184 | 187 | 186 | 191 | 187 | 190 | 189 |
| 0,7 | 194 | 191 | 195 | 193 | 196 | 194 | 198 | 197 |
| 1,2 | 206 | 203 | 202 | 204 | 208 | 207 | 205 | 207 |
| 2,4 | 209 | 206 | 212 | 212 | 210 | 208 | 214 | 216 |
| 3,6 | 222 | 219 | 217 | 213 | 218 | 217 | 211 | 216 |
| 4,5 | 228 | 231 | 220 | 216 | 220 | 225 | 213 | 217 |
| 5,7 | 223 | 225 | 217 | 217 | 217 | 219 | 215 | 218 |
| 6,5 | 217 | 219 | 220 | 215 | 213 | 214 | 218 | 217 |
| 8,3 | 210 | 214 | 216 | 218 | 209 | 211 | 215 | 218 |
| 10,0 | 217 | 218 | 223 | 224 | 216 | 216 | 223 | 225 |
| 15,1 | 229 | 227 | 232 | 230 | 229 | 226 | 232 | 231 |
| 19,8 | 248 | 244 | | 240 | 245 | 242 | | 240 |
| 23,4 | 278 | 281 | | 272 | 275 | 279 | | 272 |
| 35,1 | 346 | 347 | | 344 | 345 | 347 | | 344 |
| 51,5 | 369 | 373 | | 370 | 368 | 372 | | 370 |
| 64,8 | 354 | 362 | | 359 | 353 | 362 | | 359 |
| 79,0 | 314 | 321 | | 319 | 318 | 321 | | 319 |
| 85,4 | 300 | 305 | | 303 | 301 | 305 | | 303 |
| 91,2 | 279 | 277 | | 275 | 278 | 277 | | 275 |
| 94,8 | 254 | 251 | | 252 | 253 | 251 | | 252 |
| 98,7 | 237 | 233 | | 231 | 235 | 233 | | 231 |
| 99,5 | 211 | 206 | | 206 | 209 | 206 | | 206 |
| 100,0 | 208 | 204 | | 203 | 206 | 204 | | 203 |

Auf den hier nicht gezeichneten Kurven der A - und B -Drähte findet sich zwischen 4 und 5% Pb ein Maximum des Widerstandes, welches bei den anderen Drähten fehlt und vielleicht auf die Bildung von Lücken während der Umwandlung zurückzuführen ist.

Die prozentischen Widerstandsänderungen mit der Zeit, bezogen auf die 0,25 Stunden nach Herstellung gemessenen Widerstände, sind im Nachfolgenden für die Pb-reichen und für die Tl-reichen Legierungen getrennt behandelt.

1. Für die Pb-reichen Legierungen mit Gehalten von 0 bis 81% Tl (100 bis 19% Pb) geben die Figuren 34A und B die Widerstands-

änderungen bei den entsprechenden Drahtreihen zwischen 0,5 Stunden und 50 Tagen an.

Bei den langsam gekühlten Drähten der C-Reihe ändert sich der Widerstand mit der Zeit nicht.

Bei den abgeschreckten Drähten der A-Reihe nimmt der Widerstand zwischen 0 und 15% Tl zuerst ab wegen Nachlassens des Kaltbearbeitungseffektes. Bei 20% Tl nimmt der Widerstand innerhalb weniger Tage um etwa 1% zu, wahrscheinlich wegen Homogenisierung. Denn in den Drähten der B-Reihe ist diese Zunahme nicht zu erkennen, weil sie durch mehrstündiges Erhitzen bei 250° homogenisiert waren.

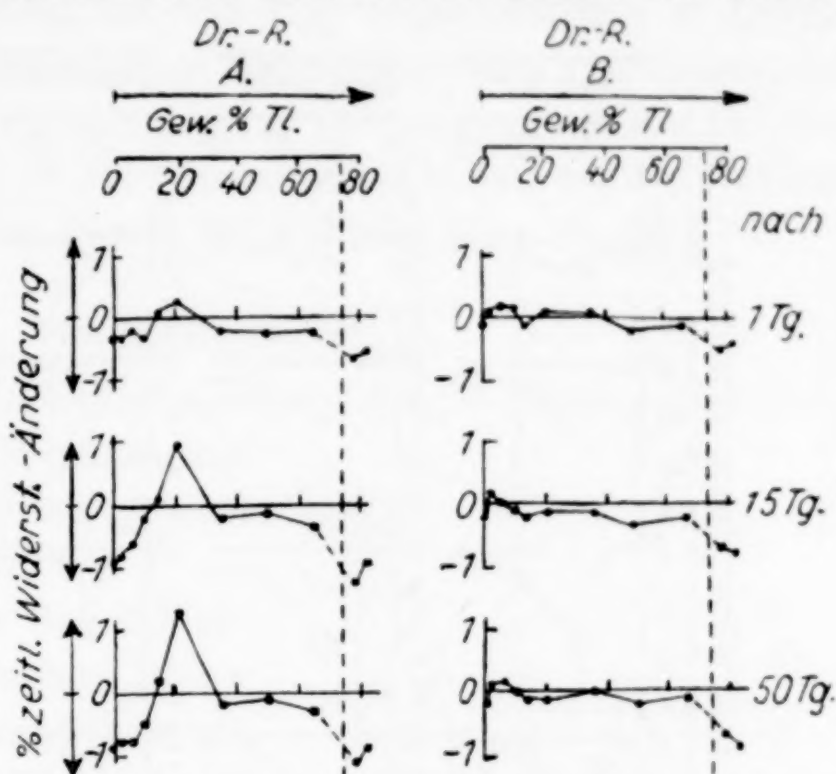


Fig. 34
Pb-Tl (Pb reich) 8—81% Tl

Sowohl bei den A- wie bei den B-Drähten ändert sich zwischen 30 und 65% Tl der Widerstand mit der Zeit nicht merklich. Bei den Legierungen mit mehr als 76% Tl, deren Änderungen in den Fig. 34 rechts von der gestrichelten Vertikallinie liegen, nimmt der Widerstand mit der Zeit ab. Die Mischungslücke der beiden Mischkristallreihen soll sich nach GUERTLER¹⁾ mit sinkender Temperatur etwas verengern. Daher wäre es möglich, daß in den Legierungen mit mehr als 76% Tl eine Auflösung des Tl-reichen Mischkristalles stattfindet, wodurch, wie aus Fig. 33 zu ersehen ist, der Widerstand abnehmen muß.

2. Für die Tl-reichen Legierungen gilt das Zustandsdiagramm Fig. 35, das auf den GUERTLER'schen Messungen der Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur beruht.

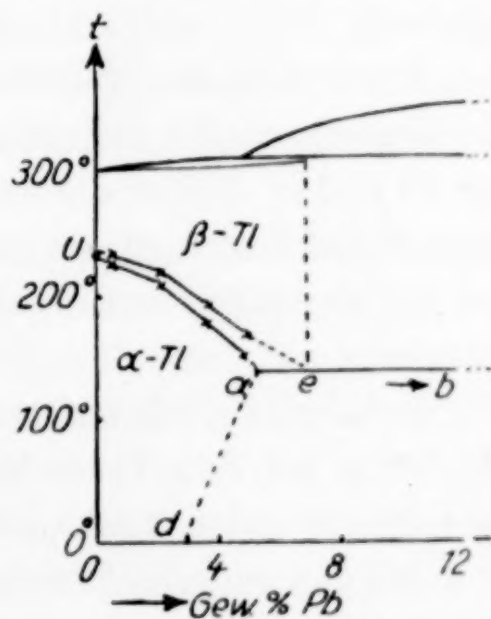


Fig. 35

¹⁾ W. GUERTLER u. A. SCHULZE, Z. phys. Chem. 104 (1923), 218.

Wie im folgenden wahrscheinlich gemacht wird, ändert sich die Konzentration des gesättigten Tl-reichen Mischkristalles unterhalb der Horizontale ($a-e-b$) auf der Kurve ($a-d$).

Die Widerstandsänderungen mit der Zeit sind in den Fig. 36A,

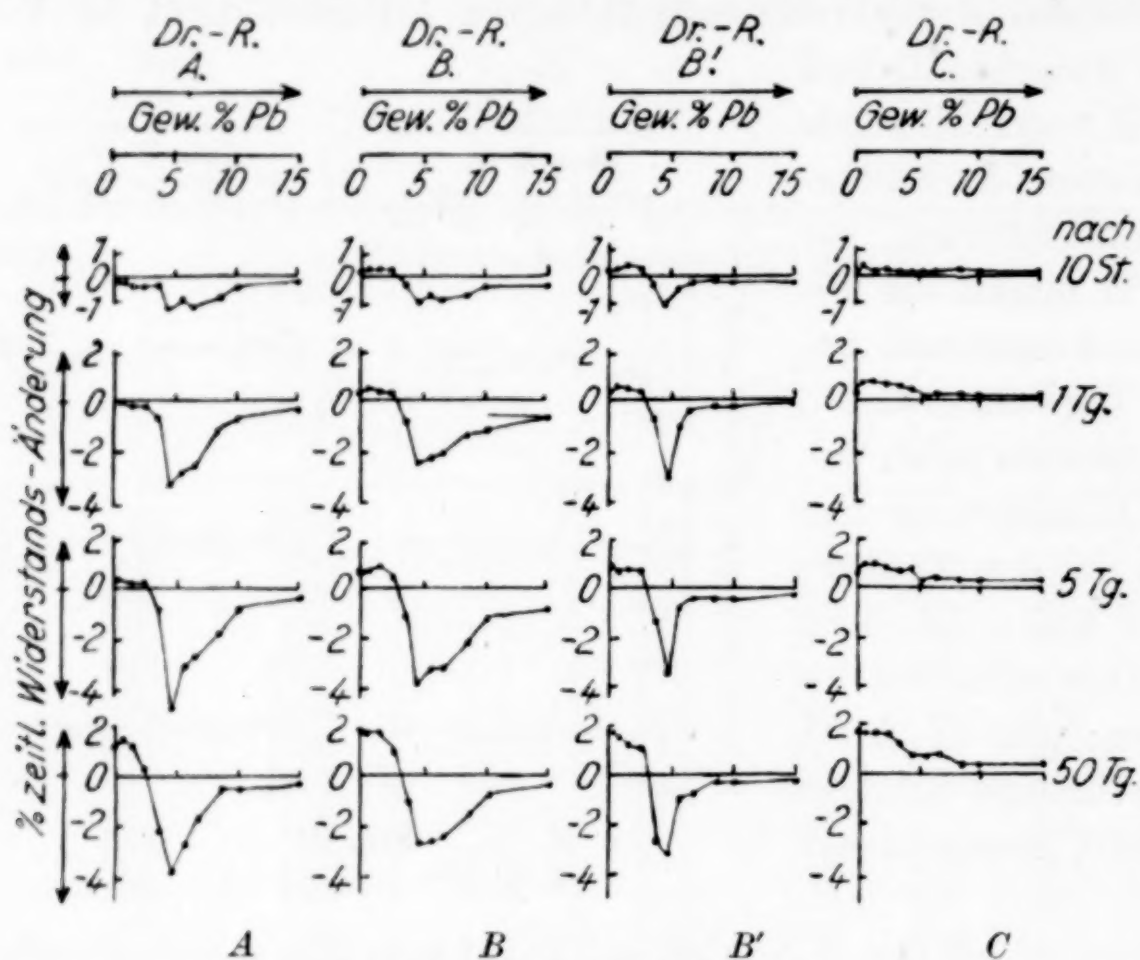


Fig. 36. Tl-Pb (0—15% Pb)

36B, 36B' und 36C für die entsprechenden Drahtreihen wiedergegeben.

Die Drähte der A-Reihe, deren Widerstände nach dem Ziehen aus der abgeschreckten Schmelze bestimmt wurden, sowie auch die Drähte der B- und B'-Reihe, die nach 3stündigem Erhitzen bei 250° oder 120° abgeschreckt wurden, unterscheiden sich wesentlich von den langsam auf 20° abgekühlten C-Drähten hinsichtlich der Änderung des Widerstandes.

Bei den C-Drähten nimmt der Widerstand mit der Zeit zu, am stärksten bei den Tl-reichsten Konzentrationen, weil diese sich am schnellsten unter Verkleinerung des Querschnittes oxydieren.

Bei den anderen Drähten ist diese Zunahme infolge von Oxydation auf die Tl-reichsten Konzentrationen beschränkt, wird aber im übrigen durch Abnahmeeffekte verdeckt und überwogen.

Die Widerstände der A- und B-Drähte zeigen zwischen 3 und 7% Pb eine deutliche Abnahme mit der Zeit. Das Maximum dieser Abnahme liegt bei 4,5%. Diese Abnahme könnte einer Entmischung

des bei 140° gesättigten Tl-reichen Mischkristalles entsprechen. Wenn die Löslichkeit von Pb im Tl-reichen Mischkristall auf der Linie $a-d$ (Fig. 35) abnimmt, so wäre jene Abnahme des Widerstandes verständlich.

Gestützt wird diese Annahme durch die Erfahrungen bei der Änderung des Widerstandes der von 120° abgeschreckten B' -Drähte mit der Zeit. In ihnen hatte sich das Gleichgewicht bei 120° hergestellt, während dieses Gleichgewicht in den von 250° abgeschreckten Drähten nicht bestand. Daher reicht die Widerstandsabnahme bei den Drähten der B' -Reihe bis 5%, bei denen der B -Reihe aber bis 7% Pb.

Thallium-Quecksilber

Fig. 37 gibt das Zustandsdiagramm der Tl-reichen Amalgame wieder. Die Kurven des Beginnes und des Endes der Kristallisation sind nach Roos¹⁾ gezeichnet.

Aus den Messungen der Brinellhärten und der galvanischen Potentiale schlossen RICHARDS und SMYTH²⁾, daß zwischen 5 und 10% Hg eine Mischungslücke besteht, in der ein gesättigter Mischkristall der α -Tl-

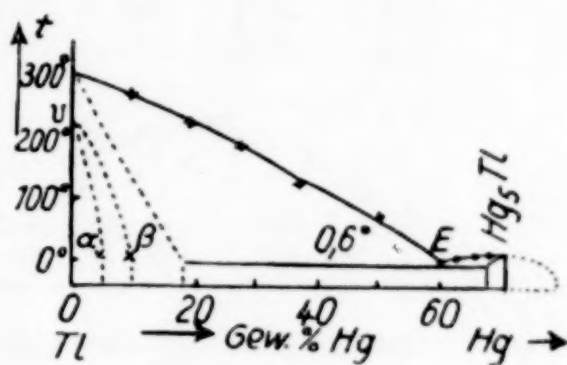


Fig. 37

Reihe sich mit einem der β -Tl-Reihe im Gleichgewicht befindet.

Die Widerstandsmessungen

Die Widerstände der vier Amalgamdrahtreihen A , B , B' und C , die entsprechend wie die früheren Tl-reichen Legierungen vorbehandelt waren, sind 0,25 Stunden und 50 Tage nach ihrer Herstellung in den nebenstehenden Tabellen 19 wiedergegeben.

Die prozentischen Widerstandsänderungen mit der Zeit, bezogen auf die 0,25 Stunden nach Herstellung gemessenen Widerstände sind in den Fig. 38 A und 38 B für die betreffenden Drahtreihen angegeben.

Bemerkenswert ist die erhebliche Zunahme der Drahtwiderstände der A -Reihe zwischen 3 und 6% Hg. Da die Reihe der homogenen Mischkristalle von etwa 0 bis 6% Hg reicht, so kann die Widerstandszunahme auf eine Homogenisierung der Mischkristalle zwischen 3 und 6% Hg zurückgeführt werden. Durch Abschrecken der Schmelze können sich bei der Kristallisation und der nachherigen Umwandlung

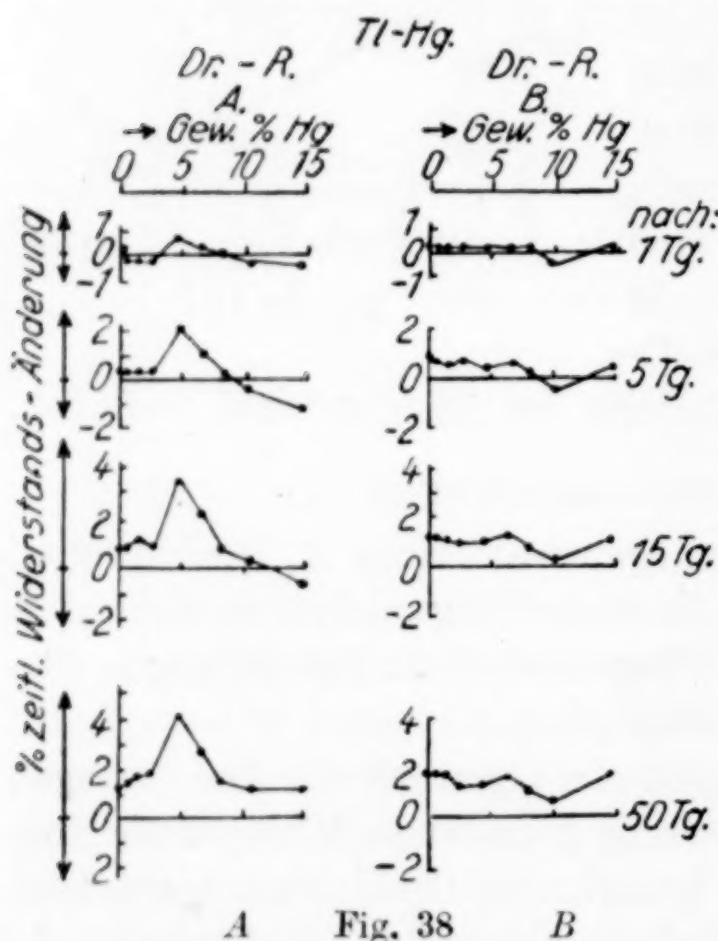
¹⁾ G. D. Roos, Z. anorg. u. allg. Chem. **94** (1916), 353.

²⁾ T. W. RICHARDS u. C. P. SMYTH, Journ. Am. Chem. Soc. **44** (1915), 529.

sehr wohl Schichtkristalle gebildet haben. Die Abnahme des Widerstandes der *A*-Drähte zwischen 10 und 14% Hg kann, da das flüssige

Tabelle 19
Tl-Hg

| % Hg | Widerstände in Ohm · 10 ⁻³ bei 20° nach | | | | | | | |
|------|--|----------|-----------|----------|---------------------|----------|-----------|----------|
| | 0,25 Stunden Drahtreihe | | | | 50 Tagen Drahtreihe | | | |
| | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>B'</i> | <i>C</i> | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>B'</i> | <i>C</i> |
| 0,5 | 199 | 198 | 200 | 197 | 202 | 201 | 204 | 200 |
| 1,2 | 207 | 205 | 208 | 208 | 210 | 208 | 212 | 211 |
| 2,5 | 215 | 219 | 221 | 218 | 219 | 222 | 225 | 222 |
| 4,8 | 225 | 230 | 229 | 222 | 234 | 233 | 233 | 226 |
| 6,2 | 223 | 232 | 226 | 229 | 230 | 235 | 229 | 232 |
| 8,0 | 233 | 241 | 237 | 236 | 237 | 243 | 242 | 239 |
| 10,4 | 249 | 252 | 245 | 243 | 252 | 253 | 250 | 246 |
| 14,6 | 268 | 261 | 266 | 262 | 271 | 266 | 272 | 266 |



A Fig. 38 B

Hg einen sehr viel größeren Widerstand als der Tl-reiche Mischkristall hat, auf eine langsame Diffusion in diesen zurückgeführt werden. Die Verhältnisse liegen hier ganz ähnlich wie bei den Hg-reicheren Pb-Amalgamen.

Die Widerstände der *B*-, *B'*- und *C*-Drähte nehmen mit der Zeit allmählich zu, und zwar ist die prozentische Zunahme bei gleichen Zeiten fast unabhängig von der Konzentration. Eine Ausnahme von dieser Erscheinung bildet das Amalgam der *B*-Reihe mit 10% Hg,

dessen Zunahme nach etwa 50 Tagen um 1% kleiner ist als bei den anderen.

Thallium-Zinn

Das Zustandsdiagramm der Tl-Sn-Legierungen (Fig. 39) ist nach FUCHS¹⁾ gezeichnet, der die früheren Messungen von KURNAKOW und

¹⁾ P. FUCHS, Z. anorg. u. allg. Chem. 107 (1919), 308.

PUSCHIN¹⁾ über den Verlauf der Schmelzkurven durch eingehende Beobachtungen der eutektischen Haltezeichen ergänzt hat.

Die Widerstandsmessungen

Die Widerstände der analog wie bei den vorhergehenden Legierungen hergestellten Drahtreihen *A*, *B*, *B'* und *C* sind in den entsprechenden Tabellen 20 für 0,25 Stunden und 50 Tage nach Herstellung wiedergegeben. Die Drähte der *B*-Reihe wurden von Temperaturen des β -Feldes abgeschreckt, die der *B'*-Reihe von 140°.

Die prozentischen Widerstandsänderungen mit der Zeit, bezogen auf die 0,25 Stunden nach Herstellung gemessenen Widerstände, sind für die Drahtreihen *A* und *B* in den Fig. 40*A* und 40*B* dargestellt.

Bemerkenswert ist die Schutzwirkung des Sn auf die Oxydation des Tl. Schon ein Zusatz von 1,3% Sn wirkt dahin, daß die Drähte auch nach 50 Tagen blank bleiben und dementsprechend ausnahmsweise auch die Widerstände der Tl-reichen Drähte der *B*, *B'*- und *C*-Reihe sich mit der Zeit nicht ändern.

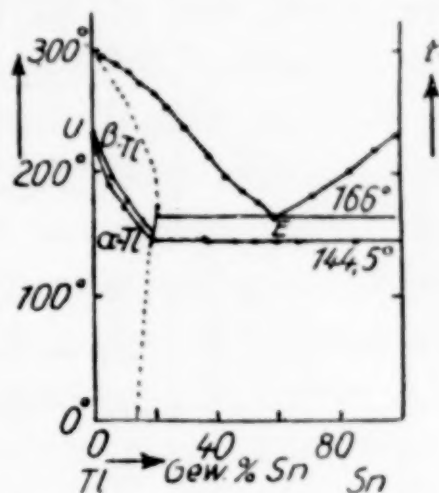


Fig. 39

Tabelle 20
Tl-Sn

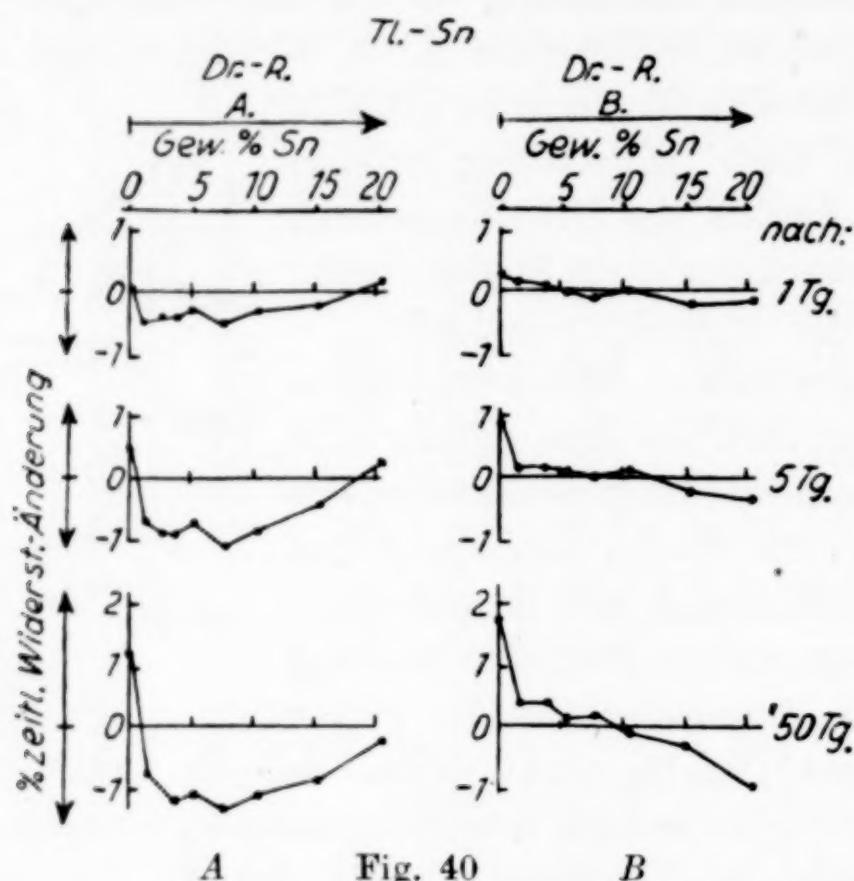
| % Sn | Widerstände in Ohm · 10 ⁻³ bei 20° nach | | | | | | | |
|------|--|----------|-----------|----------|------------------------|----------|-----------|----------|
| | 0,25 Stunden Drahtreihe | | | | 50 Tagen Drahtreihe | | | |
| | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>B'</i> | <i>C</i> | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>B'</i> | <i>C</i> |
| 1,3 | 194 | 191 | 190 | 192 | 193 | 192 | 190 | 192 |
| 3,5 | 206 | 202 | 199 | 201 | 204 | 203 | 199 | 201 |
| 5,1 | 210 | 207 | 205 | 208 | 210 | 207 | 205 | 208 |
| 7,5 | 223 | 226 | 221 | 218 | 220 | 226 | 221 | 218 |
| 10,2 | 231 | 229 | 226 | 222 | 229 | 229 | 226 | 222 |
| 15,2 | 228 | 228 | 230 | 224 | 226 | 228 | 229 | 224 |
| 20,4 | 225 | 226 | 223 | 219 | 225 | 224 | 222 | 220 |

Die Schutzwirkung des Sn ist wohl darauf zurückzuführen, daß sich die Drähte mit einer Sn-Schicht umhüllen.

Die Drähte der *A*-Reihe zeigen eine Abnahme des Widerstandes von 1,3 bis fast 20% Sn, deren Maximum bei etwa 7% Sn liegt. Diese

¹⁾ N. S. KURNAKOW u. N. A. PUSCHIN, Z. anorg. Chem. 30 (1902), 104.

Abnahme könnte auf das Abklingen des Kaltbearbeitungseffektes der auffallend harten Drähte zurückgeführt werden. Sie fehlt bei den Drähten der *B*, *B'*- und *C*-Reihe, weil diese nach der Herstellung erhitzt waren.



Bei den Drähten der *B*-Reihe mit 20% Sn tritt eine merkliche Abnahme des Widerstandes auf, welche auf eine geringe Abnahme der Löslichkeit des Sn im Tl zwischen 160° und 140° zurückgeführt werden könnte.

Zusammenfassung

Untersucht wurden binäre Legierungen von Pb mit: Cd, Bi, Sn, Na, K, Hg, Tl und von Tl mit: Pb, Hg, Sn, für Konzentrationen im Gebiete der ungesättigten Pb- (oder Tl-)reichen Mischkristalle bis zur Sättigungsgrenze und im Nachbargebiet oberhalb dieser. An diesen Legierungen wurden während 50tägiger Lagerung bei 20° die elektrischen Widerstände, an den meisten Pb-Legierungen auch Kugeldrucke zur Härtebestimmung gemessen. Von jeder Konzentration wurden drei Legierungsproben *A*, *B* und *C* hergestellt. Die Legierungen der *A*-Reihe waren unmittelbar aus der Schmelze auf 20° abgeschreckt und (bei Proben für Widerstandsmessung) zu Draht ausgezogen worden; die der beiden anderen Reihen waren (entsprechend nach Ausziehen zu Draht) noch homogenisiert worden durch längeres Erhitzen bei einer nicht weit unter dem Schmelzbeginn gelegenen Temperatur, von welcher die Legierungen der

B-Reihe auf 20° abgeschreckt, die der *C*-Reihe aber langsam abgekühlt waren. — Neben Unterschieden, welche sich zwischen den Widerständen oder den Härten gleichkonzentrierter Legierungen der *A*-, *B*- und *C*-Reihe gleich nach Herstellung zeigten, ergab die Beobachtung im Laufe der Lagerung bei 20° für gewisse Konzentrationen der abgeschreckten Legierungen bestimmte zeitliche Widerstands- und Härteänderungen, welche in der *A*- und der *B*-Reihe verschieden verliefen. Die Widerstandsänderungen ließen sich nach Vorzeichen und Größe — außer auf bekannte Widerstandserscheinungen an kalt gezogenen Drähten — fast vollständig auf die Widerstandszunahmen oder -abnahmen zurückführen, welche nach bekannten Regeln mit bestimmten Vorgängen in ungesättigten oder übersättigten Mischkristallen verbunden sind. Als solche Vorgänge kamen namentlich nachträgliche Homogenisierungen von Schichtkristallen sowie Auflösungsvorgänge einerseits und Entmischungsvorgänge andererseits in Betracht, die bei der erheblichen Diffusion in den Pb- (oder Tl-)reichen Mischkristallen auch bei 20° mit der Zeit noch stattfinden konnten. Aus den Konzentrationen, bei welchen bestimmte zeitliche Änderungen der abgeschreckten Legierungen, namentlich der *B*-Reihe, auftraten, konnten zugleich Schlüsse gezogen werden auf die ungefähren Sättigungsgehalte der Mischkristalle bei den betreffenden Temperaturen. — Auch die Härteänderungen ließen sich größtenteils durch die obengenannten Vorgänge erklären, wobei beobachtet werden mußte, daß gewisse Begleitvorgänge die Härte- und die Widerstandsänderung verschieden beeinflussen konnten.

Die nebenstehende Tabelle 21 gibt eine vergleichende Übersicht über Vorzeichen und Stärke der zeitlichen Widerstandsänderungen (dW) und Härteänderungen (dH), welche an den Pb-Legierungen der *A*-, *B*- und *C*-Reihe in den einzelnen Konzentrationsgebieten beobachtet wurden. Es bedeutet das Zeichen (0): keine merkliche Änderung, (—): eine Abnahme, (+): eine Zunahme; besonders große Abnahmen sind durch (— —), besonders große Zunahmen durch (++) kenntlich gemacht. — Man ersieht, daß in fast allen Fällen die Widerstands- und die Härteänderungen einander parallel gehen, ausgenommen die der Pb-Na- und die eines Teiles der Pb-Hg-Legierungen. Bei den Pb-Na-Legierungen beruhte die Härtezunahme wohl auf der besonders feinen Verteilungsform, in welcher die andere Kristallart bei der schnellen Entmischung des übersättigten Mischkristalles ausgeschieden wurde. Bei den Pb-Hg-Legierungen waren im Anfang wahrscheinlich noch Reste der flüssigen Phase vorhanden, durch deren

allmähliche Aufnahme im Mischkristall die Härte mit der Zeit zunehmen, der Widerstand aber abnehmen mußte.

Tabelle 21

Vergleich der zeitlichen Änderungen von Widerstand und Härte

| Pb-Cd | | | | | | |
|--------------------------|-----------------------------|----|----|----|----|----|
| Konz.- Gebiet % Cd | Draht- oder Legierungsreihe | | | | | |
| | A | | B | | C | |
| | dW | dH | dW | dH | dW | dH |
| 0—0,5 | — | — | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1—3 | ++ | ++ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3—5 | + | + | -- | -- | 0 | 0 |
| 6—15 | — | — | — | — | 0 | 0 |
| 20—30 | — | — | — | — | 0 | 0 |

| Pb-Sn | | | | | | |
|--------------------------|-----------------------------|----|----|----|----|----|
| Konz.- Gebiet % Sn | Draht- oder Legierungsreihe | | | | | |
| | A | | B | | C | |
| | dW | dH | dW | dH | dW | dH |
| 0—3 | — | — | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4—6 | + | + | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 8—15 | -- | -- | -- | -- | 0 | 0 |
| 20—30 | — | — | + | + | 0 | 0 |

| Pb-Hg | | | | | | |
|--------------------------|-----------------------------|----|----|----|----|----|
| Konz.- Gebiet % Hg | Draht- oder Legierungsreihe | | | | | |
| | A | | B | | C | |
| | dW | dH | dW | dH | dW | dH |
| 0—1 | — | — | + | 0 | + | 0 |
| 1—10 | ++ | ++ | + | + | 0 | 0 |
| 15—20 | 0 | + | + | 0 | 0 | 0 |
| 25—30 | — | ++ | 0 | + | 0 | + |

| Pb-Bi | | | | | | |
|--------------------------|-----------------------------|----|----|----|----|----|
| Konz.- Gebiet % Bi | Draht- oder Legierungsreihe | | | | | |
| | A | | B | | C | |
| | dW | dH | dW | dH | dW | dH |
| 0—4 | -- | — | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 6—15 | — | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 15—20 | 0 | — | — | 0 | 0 | 0 |
| 30—40 | -- | — | — | + | 0 | 0 |

| Pb-Na | | | | | | |
|--------------------------|-----------------------------|----|----|----|----|----|
| Konz.- Gebiet % Na | Draht- oder Legierungsreihe | | | | | |
| | A | | B | | C | |
| | dW | dH | dW | dH | dW | dH |
| 0—0,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0,5—0,7 | — | + | -- | ++ | 0 | 0 |
| 0,8—1,2 | -- | ++ | — | + | 0 | + |
| 1,5—2,0 | — | — | — | 0 | — | + |

| Pb-K | | | | | | |
|-------------------------|-----------------------------|----|----|----|----|----|
| Konz.- Gebiet % K | Draht- oder Legierungsreihe | | | | | |
| | A | | B | | C | |
| | dW | dH | dW | dH | dW | dH |
| 0—0,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0,5—0,6 | — | 0 | — | 0 | 0 | 0 |
| 0,7—1,0 | — | -- | — | 0 | — | 0 |

Bei den Tl-Legierungen zeigten die Widerstandsänderungen der Amalgame eine besondere Ähnlichkeit mit denen der Pb-Amalgame. In den meisten Fällen ließ die schnelle Oxydation der Tl-reichen Drähte die Widerstände schon nach kurzer Zeit so stark zunehmen, daß die ursprünglichen, den Einzellegierungen eigentümlichen Änderungen weitgehend verdeckt wurden. Bei den Tl-Sn-Legierungen wurde jedoch schon durch geringe Gehalte Sn eine bemerkenswerte Schutzwirkung gegen diese Oxydation ausgeübt.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juni 1930

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Die Ausbreitung von Quecksilbertröpfchen auf metallischen Oberflächen

Von G. TAMMANN und F. ARNTZ

Mit 12 Figuren im Text

Die Erscheinungen bei der Ausbreitung von Quecksilbertröpfchen auf metallischen Oberflächen weisen darauf hin, daß auf den Metallen unsichtbare, feste Schichten liegen, welche die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Quecksilbertröpfchen stark herabsetzen. Wenn diese Häute durch gewisse Lösungsmittel entfernt werden, so steigt die Ausbreitungsgeschwindigkeit ganz außerordentlich stark an. Auf harten Metallplättchen ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit immer größer als auf weichen. Dieser Unterschied bleibt auch unter verdünnten Säuren bestehen. Diese lösen die auf den Metalloberflächen sitzenden festen Häute zum Teil und erhöhen dadurch die Ausbreitungsgeschwindigkeit stark.

I. Der Verlauf der Ausbreitung

Flüssigkeitstropfen breiten sich auf den Oberflächen fester Körper entweder schnell aus, indem sie die ganze Oberfläche überziehen, wie Alkohol auf Glas, oder die Ausbreitung geht nur bis zu einer bestimmten Grenze vor, indem der Randwinkel an der Grenze ein ganz bestimmter wird, wie bei Wasser auf einer nicht besonders gereinigten Glasplatte oder auf Metallen, und schließlich findet eine Ausbreitung nicht statt, wenn die Flüssigkeit die Oberfläche nicht benetzt, wie beim Quecksilber auf Glas.

Bei der Ausbreitung eines Quecksilbertropfens auf Silber oder einigen anderen Metallen werden folgende Erscheinungen beobachtet. Beim Aufbringen eines Quecksilbertropfens auf eine mit Alkohol gereinigte Silberplatte kehrt sich das Vorzeichen des Randwinkels momentan um (Fig. 1a). Der zuerst kugelförmige Tropfen hat sich in Fig. 1b zu einem linsenförmigen Körper umgeformt, von dem aus sich eine sehr dünne Quecksilberschicht bei langsamer Abflachung des linsenförmigen Körpers über die Oberfläche des Silbers zu beziehen beginnt. In Fig. 1c ist dieses Ausbreitungsstadium des Tropfens

wiedergegeben. An den inneren linsenförmigen Körper, die Kuppe dd , schließt sich eine dünne Quecksilberschicht de , der Hof. In der Nähe der Kuppe bei d ist dieser Hof glänzend von flüssigem Quecksilber bedeckt, während der Hof gegen seinen Rand hin matt erscheint. Eine scharfe Grenze zwischen dem glänzenden und dem matten Teil läßt sich nicht erkennen.

Man kann diese Erscheinung in folgender Weise deuten. Die Kuppe und der sie umgebende Hof entsteht durch Aufrollen einer die

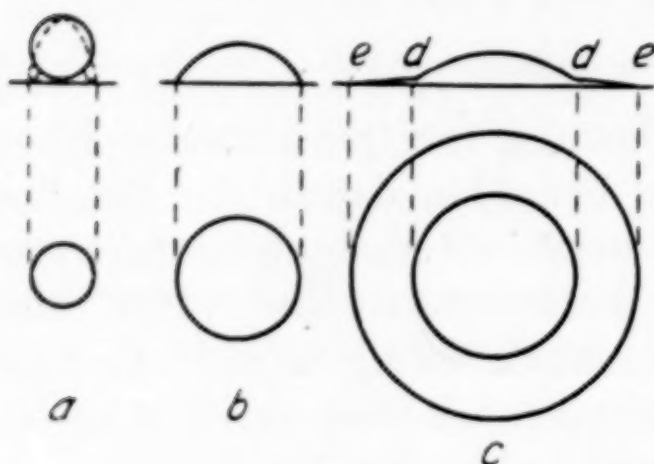


Fig. 1

Metalloberfläche bedeckenden Haut. Diese Haut behindert die Bildung eines linsenförmigen Körpers bis zum Rande ee . Die Ausbreitung des Quecksilbers im matten Teil des Hofes geht nicht durch Fließen unter dem hydrostatischen Druck wie im linsenförmigen Körper vor sich, sondern durch ein Hineinziehen des Quecksilbers zwischen die

Haut und die metallische Oberfläche. Im glänzenden Teil des Hofes liegt eine dünne Schicht von flüssigem Quecksilber unter der das Metall bedeckenden Haut. Im matten Teil ist diese flüssige Schicht nicht vorhanden. Da das Quecksilber auch in das Metall hineindiffundiert, so muß das flüssige Quecksilber von der Oberfläche verschwinden, und zwar von dem Kreise um die Kuppe, bei dem die Menge des zufließenden gleich ist der Menge des ins Metall diffundierenden Quecksilbers.

Diese Auffassung der beschriebenen Erscheinung wird im folgenden durch eine Reihe besonderer Versuche gestützt werden.

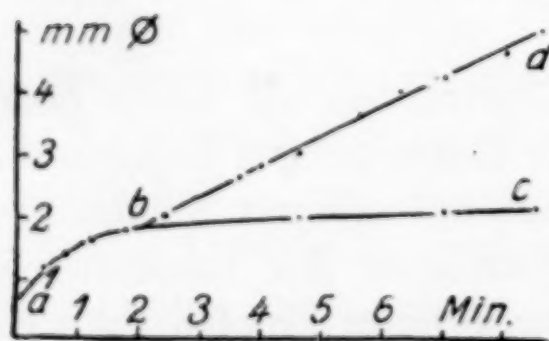


Fig. 2

1. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Hofes ist stationär

Den zeitlichen Verlauf der Ausbreitung eines Quecksilbertropfens auf hartem Silber an der Luft zeigt Fig. 2. Der Durchmesser des Hofes in Abhängigkeit von der Zeit ist durch die Gerade $b-d$ und der der

Kuppe durch die Kurve $a-b-c$ wiedergegeben. Man sieht, daß nach 2 Min. die Hofausbreitung mit konstanter Geschwindigkeit erfolgt.

Bei den Versuchen wurden Tröpfchen gleicher Größe — Durchmesser 0,65 mm — benutzt. Diese wurden auf einer Glasplatte zuerst ausgesucht und dann auf die zu untersuchenden Plättchen gebracht. Die Ausbreitung wurde durch ein Binokularmikroskop mit einer Millimeterskala im Okular bei diffusem Licht verfolgt. Die Ausbreitung wurde meistens über 5 mm verfolgt, wobei etwa 10 Längen- und Zeitbestimmungen gemacht wurden. Die aus diesen gemittelte Ausbreitungsgeschwindigkeit ist in der folgenden Tabelle durch je eine Zahl wiedergegeben. In der Regel wurden acht solche Bestimmungen für eine Messungsreihe durchgeführt. Tabelle 1 gibt für hartes Silber an der Luft die Ergebnisse einer Messungsreihe wieder.

Die Schwankungen der Werte um ihr Mittel sind nicht durch Messungsfehler bedingt, sondern sind zum Teil auf die unregelmäßig gewellte Begrenzung des Hofes zurückzuführen. Der Grund dieser Abweichungen könnte darin gesucht werden, daß die Haut an verschiedenen Stellen der Oberfläche verschieden fest haftet.

Solange eine Kuppe von flüssigem Quecksilber auf der Oberfläche von Plättchen von Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Blei, Cadmium und Zink vorhanden ist, solange ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Hofes auf diesen Plättchen stationär. Bei Gold und Silber wurde die Ausbreitung über 20 mm verfolgt. Bei Blei und Zinn, in welche bekanntlich Quecksilber schnell und tief eindringt, ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit nur so lange stationär, als noch flüssiges Quecksilber auf der Oberfläche vorhanden ist. Wenn dieses verschwunden ist, nimmt die Ausbreitungsgeschwindigkeit stark ab. Man sieht aus Fig. 3, daß die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Hofes auf Zinn bis zum Durchmesser von 6 mm stationär ist. Bei diesem Durchmesser ist der Quecksilbertropfen im Zinn versunken.

Tabelle 1

| Ausbreitungsgeschwindigkeit in mm/Min. auf hartem Silber an der Luft | |
|---|-----------------------|
| | Abweichung vom Mittel |
| 0,26 | +0,01 |
| 0,25 | ±0,00 |
| 0,23 | -0,02 |
| 0,23 | -0,02 |
| 0,31 | +0,06 |
| 0,23 | -0,02 |
| 0,25 | ±0,00 |
| 0,26 | +0,01 |
| Mittel 0,25 | ±0,02 |

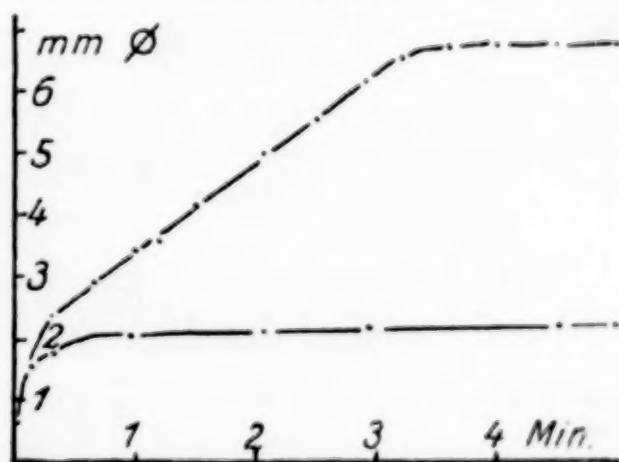


Fig. 3

2. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Kuppe

Es ist wahrscheinlich, daß die Kuppenausbreitung unter dem hydrostatischen Druck erfolgt, und die Hofausbreitung unabhängig von diesem Druck durch die Randkräfte an der Hofgrenze bewirkt wird.

Die Vergrößerung des Durchmessers $2R$ der Kuppe mit der Zeit kann in folgender Weise abgeleitet werden und die gefundene Beziehung durch die Beobachtung geprüft werden. Ihre Übereinstimmung lehrt, daß die Kuppenausbreitung unter dem hydrostatischen Druck erfolgt.

In Fig. 4 stellt die gestrichelte Kurve einen Schnitt durch die Quecksilberkuppe dar. Denkt man sich diesen Schnitt transformiert

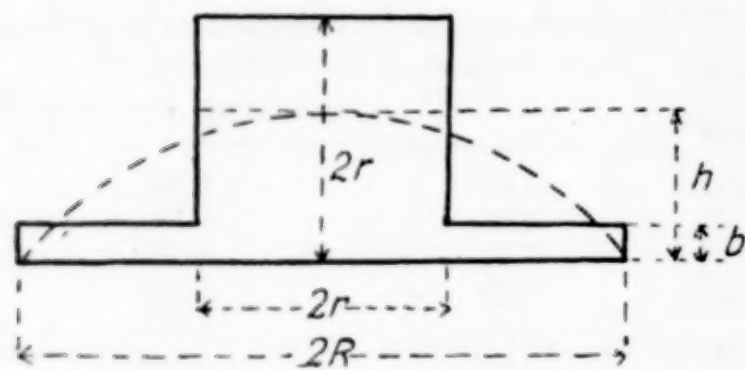


Fig. 4

in den vollauszugezogenen Querschnitt, wobei sich das Volumen des Quecksilbertropfens nicht ändern soll, so wird die Abhängigkeit von $2R$ mit der Zeit dieselbe sein, gleichgültig ob die Quecksilberkuppe die Gestalt des voll ausgezogenen oder des gestrichelten Schnittes hat.

Wenn die Dicke der sich verbreiternden Quecksilberschicht b unveränderlich bleibt, so ist die Volumenabnahme des hohen Zylinders gleich der Volumenzunahme des flachen Quecksilberzylinders. Es gilt also:

$$r^2 \pi (2r - h) = R^2 \pi b - r^2 \pi b$$

oder

$$R = r \sqrt{\frac{2r - h}{b} + 1}. \quad (1)$$

Die Höhenabnahme des hohen Zylinders mit der Zeit dh/dt wird proportional der über dem flachen Zylinder stehenden Flüssigkeitssäule $(h - b)$ sein.

$$\frac{dh}{dt} = -\beta(h - b). \quad (2)$$

Aus der Hydrodynamik ist bekannt, daß die aus einem ringförmigen Schlitz in der Zeiteinheit ausfließende Menge M nicht gleich ist $M = q s \sqrt{2gh}$, sondern noch mit einem Faktor $\beta = 0,6$ zu multiplizieren ist. Die Integration der Gleichung (2) ergibt

$$h = e^c \cdot e^{-\beta t} + b \quad (3)$$

Für e^c folgt aus der Anfangsbedingung $t = 0$, $h = 2r - b$ die Beziehung

$$2r - b = e^c + b$$

Durch Einführen in die Gleichung (3) ergibt sich:

$$h = (2r - 2b) e^{-\beta t} + b$$

Verbindet man diese Gleichung mit (1), so ergibt sich

$$R = r \cdot \sqrt{\frac{2r}{b}} \cdot \sqrt{1 - \frac{r-b}{r} \cdot e^{-0,6t}}.$$

Zur Berechnung von R ist die Kenntnis des Wertes von b notwendig. Dieser ergibt sich wie folgt.

Wenn die Quecksilberkuppe sich in eine Schicht von der Dicke b verwandelt hat, also $h = b$ geworden ist, so folgt aus Gleichung (1)

$$b = \frac{2r^3}{R^2}.$$

Für die Kuppenausbreitung eines Quecksilbertropfens auf hartem Silber an der Luft ergibt sich, wie man aus Fig. 2 ersieht:

$$R = 1 \text{ mm} \quad \text{und} \quad b = 0,07 \text{ mm}$$

Für die Änderung des Kuppendurchmessers auf Silber mit der Zeit gilt also

$$R = \sqrt{1 - 0,8 e^{-0,6t}}$$

In Fig. 5 ist $2R$ in Abhängigkeit von der Zeit t in Minuten durch die voll ausgezogene Kurve dargestellt.

Die Punkte und Kreise beziehen sich auf die wirklich beobachteten Werte von zwei unabhängigen Messungsreihen.

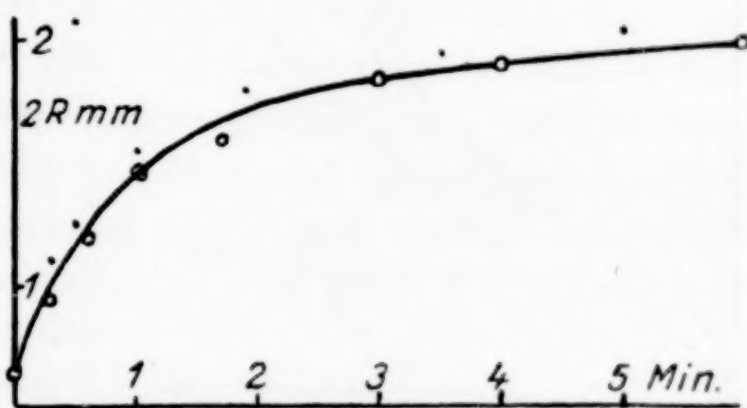


Fig. 5

3. Der Einfluß der Temperatur auf die Ausbreitungsgeschwindigkeit auf hartem Silber unter Wasser

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit v in mm/Min. eines Quecksilbertropfens auf hartem Silber unter Wasser wächst mit der Temperatur t linear nach der Gleichung

$$v = 0,20 + 0,0045 t$$

an.

In der Tabelle 2 sind die gefundenen und nach dieser Formel berechneten Geschwindigkeiten angegeben.

Tabelle 2

| Temperatur in °C | Ausbreitungsgeschwindigkeit auf Silber (hart) unter Wasser in mm/Min. | |
|---------------------|---|-----------|
| | gefunden | berechnet |
| 8 | 0,23 ± 0,02 | 0,24 |
| 18 | 0,28 ± 0,02 | 0,28 |
| 32 | 0,35 ± 0,03 | 0,34 |
| 42 | 0,39 ± 0,04 | 0,39 |
| 50 | 0,43 ± 0,03 | 0,43 |
| 60 | 0,47 ± 0,05 | 0,47 |

4. Der Einfluß der Tropfengröße auf die Ausbreitungsgeschwindigkeit

Wenn die Ausbreitung des Hofes durch Randkräfte an der Hofgrenze bedingt ist, dann muß die Ausbreitungsgeschwindigkeit unabhängig von der Tropfengröße sein. Fig. 6 gibt die Durchmesser

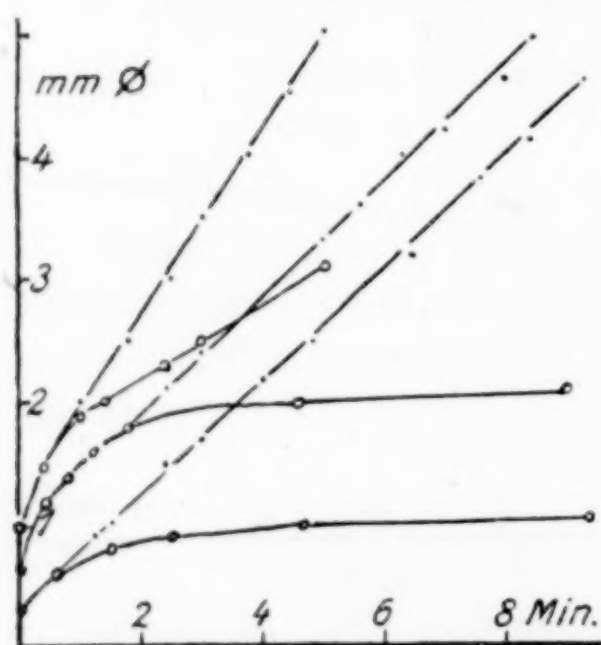


Fig. 6

dreier verschiedener Tropfen der ursprünglichen Größe 0,325, 0,65, 0,975 mm zu verschiedenen Zeiten an, die sich auf einem harten Silberplättchen an der Luft ausbreiten. Die Durchmesser der Kuppe sind durch Kreise und die des Hofes durch Punkte angegeben. Die Differenzen der halben Durchmesser des Hofes minus der halben Durchmesser der Kuppe dividiert durch die zugehörigen Zeiten geben die wahren Ausbreitungsgeschwindigkeiten des Hofes

H. G. in mm/Min an. Man sieht in Tabelle 3, daß die Werte H. G. von der Tropfengröße unabhängig sind.

Tabelle 3

| Tropfengröße in mm Ø | Zahl der Versuche | H. G. |
|-------------------------|----------------------|-------------|
| 0,325 | 8 | 0,25 ± 0,03 |
| 0,650 | 8 | 0,24 ± 0,02 |
| 0,975 | 8 | 0,25 ± 0,01 |

5. Der matte Teil des Hofes bewegt sich in den obersten Schichten des Metalls

Auf ein Silberplättchen wurde ein Kreisring von Zaponlack gezogen und in den Mittelpunkt dieses Ringes ein Quecksilbertropfen gebracht. Der Abstand zwischen dem inneren Rande des Zaponlackringes und dem Quecksilbertropfen kann so gewählt werden, daß der Hof schon eine konstante Ausbreitungsgeschwindigkeit erreicht hat,

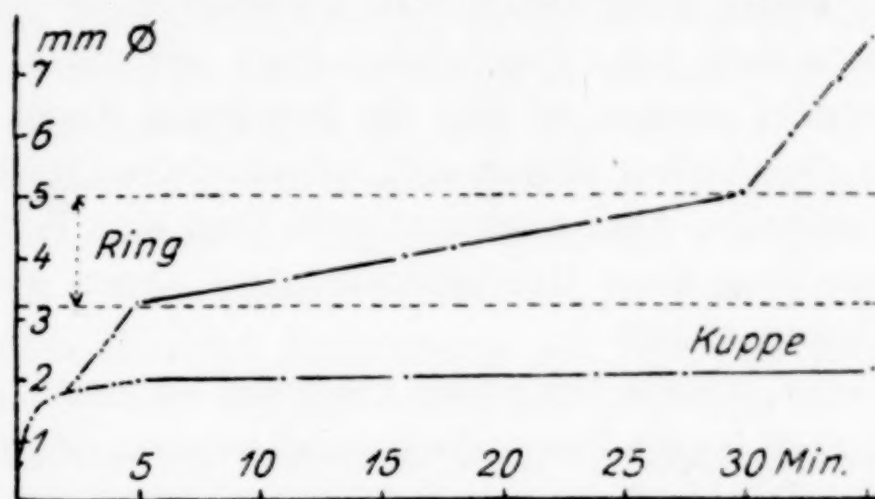


Fig. 7

bevor er an den Zaponlackring stößt. Unter dem durchsichtigen Zaponlackring breitet sich der Hof auch mit konstanter, aber kleinerer Geschwindigkeit als zuvor aus, wie aus Fig. 7 zu ersehen ist. Und wenn schließlich der Hof aus dem Ring heraustritt, so wächst seine Geschwindigkeit bis fast auf die ursprüngliche, bevor der Hof unter den Ring trat. In der folgenden Tabelle 4 sind einige Bestimmungen der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Hofes eines Quecksilbertropfens vor dem Lackring, unter dem Lackring und nach dem Austritt aus dem Lackring angegeben.

Tabelle 4

| | Ausbreitungsgeschwindigkeit des Hofes in mm/Min. | | |
|---|---|-----------------------|----------------------|
| | Vor dem Lackring | Unter dem Lackring | Nach dem Austritt |
| 1 | 0,24 | 0,05 | 0,23 |
| 2 | 0,26 | 0,04 | 0,26 |
| 3 | 0,24 | 0,06 | 0,25 |
| 4 | 0,22 | 0,05 | 0,21 |
| 5 | 0,23 | 0,05 | 0,20 |
| 6 | 0,25 | 0,04 | 0,25 |
| 7 | 0,28 | 0,06 | 0,21 |

Die Ausbreitungsgeschwindigkeiten vor dem Eintritt und nach dem Austritt sind in einzelnen Fällen annähernd gleich. Der Lackring

sitzt auch, nachdem das Quecksilber zwischen ihm und dem Metall sich ausgebreitet hat, fest auf dem Metall. Er läßt sich weder verschieben noch leichter abreißen als zuvor. Er schwimmt also nicht auf dem Quecksilber. Die Ausbreitung vollzieht sich also in den obersten Schichten des Metalls.

II. Unsichtbare Schichten auf Metalloberflächen

Metalle, deren Oberflächen mit Oxydschichten bedeckt sind, werden bekanntlich von Quecksilber nicht benetzt. Wenn diese Schichten zerstört werden, so tritt die Benetzung durch Quecksilber ein, und das Quecksilber drängt sich zwischen die Oxydschicht und die Metalloberfläche. Aber auch auf Gold liegt eine Schicht, welche bei der Ausbreitung eines Quecksilbertropfens zuerst aufgerollt und dann unterfressen wird.

Bei Metallen, welche von einem auf ihnen liegenden Quecksilbertropfen auch nach langer Zeit nicht benetzt werden, ist die Oxydhaut für Quecksilberdampf offenbar undurchlässig. Denn wenn dies nicht der Fall wäre, so müßte der Quecksilberdampf durch die dünne Schicht zum Metall dringen und infolge der hierdurch bedingten Volumenvergrößerung können Risse und Spalten in der Haut entstehen, durch die das flüssige Quecksilber zum Metall gelangt.

1. Bekanntlich werden blanke Flächen von Eisen, Nickel und Aluminium von Quecksilber nicht benetzt. Nach P. W. BRIGDMAN¹⁾ findet aber eine Benetzung statt, wenn diese Metalle unter Quecksilber gebrochen werden. Wenn sie dagegen an der Luft gebrochen und dann sofort unter Quecksilber gebracht werden, dann haben die Bruchflächen ihre Benetzungsfähigkeit verloren, da sich in kurzer Zeit auf ihnen eine Schutzschicht bildet. Dieser Befund stimmt mit der Bildungsgeschwindigkeit der ersten Gitternetzebene des Oxyds überein, die aus der Temperaturabhängigkeit der Anlaufgeschwindigkeit von Eisen und Nickel an der Luft extrapoliert für 20° für Eisen gleich 0,05 Sek., für Nickel gleich 0,95 Sek. ist.²⁾ Die Häute, welche Eisen, Nickel oder Aluminium bedecken, müssen dünner als 75 μ sein, denn sonst müßte auf diesen Oberflächen das Gelb erster Ordnung erscheinen.

Ritzt man Aluminium mit einer Nadel und schiebt dabei einen Quecksilbertropfen über den Ritz, so tritt Benetzung an der Berüh-

¹⁾ P. W. BRIGDMAN, Proc. of Americ. Akad. of Arts and Sciences 46 (1911), 334.

²⁾ G. TAMMANN u. W. KÖSTER, Z. anorg. u. allg. Chem. 123 (1922), 220.

rungsstelle mit dem Ritz und Ausbreitung ein, die an dem Ausblühen von Tonerdebäumchen zu erkennen ist. Eisen und Nickel müssen unter Quecksilber geritzt werden, wenn Benetzung eintreten soll.

Bei Aluminium ist die Oxydschicht bei erhöhter Temperatur für Quecksilberdampf durchlässig, denn ein Aluminiumplättchen in Quecksilberdampf von 90° gehängt, zeigt Amalgambildung, die durch die Tonerdebäumchen zu erkennen ist.

2. Bringt man einen Quecksilbertropfen auf ein Goldplättchen, so breitet sich derselbe ähnlich wie auf Silber aus (vgl. Fig. 2). Auch hier bildet sich mit der Zeit ein Hof und eine vom Hof scharf begrenzte Kuppe aus. Es muß also auf dem Gold sich eine Haut befinden, die von dem Quecksilber aufgerollt wird und die Quecksilberkuppe zusammenhält. Auch unter verdünnten Säurelösungen beobachtet man eine ganz ähnliche Ausbreitung mit Hof und Kuppenbildung. Bringt man aber ein Goldplättchen, auf dem sich ein Quecksilbertropfen mit seinem Hof ausbreitet, unter eine 5 n-Salzsäure, so breitet sich die Kuppe sofort über das ganze Plättchen aus. Die auf der Goldoberfläche liegende Haut, welche die Hofausbreitung veranlaßt, wird durch Salzsäure, die konzentrierter ist als 5 normal, gelöst, und nach ihrer Entfernung breitet sich das Quecksilber auf dem Metall mit großer Geschwindigkeit aus, wobei es zu einer Hofbildung nicht kommt, wie bei Alkohol auf Glas oder bei anderen Flüssigkeiten, welche die Oberfläche fester Körper benetzen und die auf ihnen vorhandenen adsorbierten Schichten bei ihrer Ausbreitung lösen.

3. Die Ausbreitung eines Quecksilbertropfens auf einer geschabten und gegelätteten Zinkoberfläche unterscheidet sich von der auf Silber oder Gold in folgender Weise. Zuerst bleibt der Quecksilbertropfen als Kugel liegen. Dann benetzt er langsam unter Umschlagen seines Randwinkels das Zink. Die Zinkoxydhydratschicht ist offenbar für Quecksilberdampf durchlässig. Schließlich breitet sich ein Hof um eine scharf begrenzte Kuppe aus. Unter verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure (0,1 n) wächst die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Hofes. Eine Quecksilberkuppe bleibt deutlich bestehen, die nur langsam ihren Durchmesser vergrößert. Die verdünnten Säuren entfernen die Schicht nicht vollständig. Doch scheint eine merkliche Dickenabnahme der auf der festen Oberfläche sitzenden Schicht stattzufinden. Diese Schicht wird durch eine 10%ige Ammoniumpersulfatlösung vollständig gelöst, so daß sich die Quecksilberkuppe unter dieser Lösung mit großer Geschwindigkeit über das ganze Plättchen ausbreitet, wie bei Gold unter konzentrierter Salzsäure.

Eine analoge Erscheinung beobachtet man, wenn man ein Zinnplättchen, welches eine längere Zeit an der Luft gelegen hat, unter 0,1 n-Natronlauge bringt. An der Luft tritt eine Benetzung erst nach einiger Zeit ein. Unter verdünnter Natronlauge breitet sich ein Quecksilbertropfen nach wenigen Sekunden über das ganze Plättchen aus. Das oxydische Häutchen, welches die Benetzung verhindert, wird durch verdünnte Natronlauge gelöst.

4. Beim Entfernen der die Ausbreitung des Quecksilbers behindernden Schichten wächst, wie wir sahen, die Ausbreitungsgeschwindigkeit stark an. Umgekehrt muß bei der Bildung solcher Schichten die Ausbreitungsgeschwindigkeit stark verringert werden.

Bringt man ein Silberplättchen, auf dem sich ein Quecksilbertropfen ausbreitet, unter eine wäßrige Lösung von Schwefelwasserstoff, so hört sofort die Ausbreitung auf. Es bildet sich sofort eine dünne Sulfidschicht, welche die Ausbreitung verhindert. Diese Sulfidschicht muß sehr dünn sein, da erst nach 2 Stunden die ersten Anlauffarben auftreten. Von einem Quecksilbertropfen auf Silber, der sofort unter Wasser, das mit Schwefelwasserstoff gesättigt war, gebracht wird, breitet sich nur ein Hof aus. Die Kuppe des Tropfens ändert sich nicht. Die Geschwindigkeit der Ausbreitung des Hofes beträgt ungefähr 0,001 mm/Min. gegenüber 0,28 mm/Min. unter Wasser. Die Ausbreitung kann über 6 Stunden verfolgt werden, auch wenn auf dem Silberplättchen das Violett und das Rot erster Ordnung zu sehen ist. Die weitere Verdickung der Sulfidschicht verringert die Ausbreitungsgeschwindigkeit nicht.

5. Ein Quecksilbertropfen bleibt auf einem frisch gewalzten oder polierten Kupferplättchen, die beide mit Alkohol gereinigt waren, kugelförmig liegen und benetzt die Plättchen auch nach mehreren Tagen nicht, während beim Zink die Benetzung und die ihr folgende Hofausbreitung schon nach einer Stunde eintritt. Die auf dem Kupfer liegende Oxydhaut ist für Quecksilberdampf also schwerer durchlässig als die Zinkoxydhaut auf dem Zink.

Ein Kupferplättchen, welches sich unter 0,1 n-Schwefelsäure befindet, wird zuerst von einem Quecksilbertropfen nicht benetzt, erst nach 1—4 Stunden breitet der Tropfen sich aus. Diese Zeit kann bedeutend verkürzt werden, wenn man das Plättchen mit 20% Salpetersäure anätzt, abspült und dann erst unter 0,1 n-Schwefelsäure bringt. Die Ausbreitung beginnt dann sofort. In Fig. 8 sind die Durchmesser der Kuppe und des Hofes für verschiedene Zeiten angegeben. Die beiden Geraden beziehen sich auf die Durchmesser des Hofes, die

Gerade $a-b$ gibt die Ausbreitung auf dem nicht mit Salpetersäure vorbehandelten Plättchen und die Gerade $c-d$ auf dem mit Salpetersäure vorbehandelten an. Die Hofausbreitungsgeschwindigkeit ist in beiden Fällen die gleiche. Hieraus folgt, daß auch auf dem mit Salpetersäure vorbehandelten Kupfer eine dünne Haut liegt, und daß zwischen dieser und dem Kupfer die Ausbreitung des Hofes erfolgt.

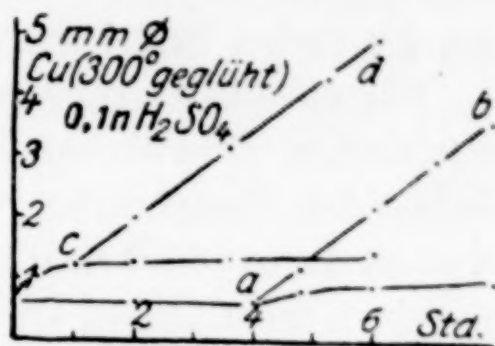


Fig. 8

Wenn aber eine Kupferschicht mit hinreichend großer Geschwindigkeit auf einem Kupferplättchen aus einer Kupfersulfatlösung elektrolytisch niedergeschlagen wird, so breitet sich ein Quecksilbertröpfchen von 0,65 mm Durchmesser sehr schnell (in 30 Sek.) auf einen Durchmesser von 2—4 mm aus, wobei das Quecksilbertröpfchen von dem Kupfer aufgesogen wird. Die Ausbreitung würde gewiß über das ganze Plättchen erfolgen, wenn nicht das Tröpfchen in die tieferen Schichten des Kupferplättchens versinken würde. Wenn die Abscheidungsgeschwindigkeit des Kupfers geringer ist als 0,001 mg pro Quadratcentimeter in der Sekunde, entsprechend einer Stromdichte von 0,003 Amp., so bildet sich durch Diffusion des Sauerstoffs aus der Lösung an das sich abscheidende Kupfer eine Haut, die daran zu erkennen ist, daß sich eine Quecksilberkuppe ausbildet, von der aus eine Hofausbreitung eintritt, von der also das Quecksilber zwischen die Haut und das Kupfer dringt. Die Geschwindigkeit dieser Hofausbreitung wächst sehr erheblich mit zunehmender Stromdichte bis zur oben angegebenen Grenze, bei der sie so schnell wird, daß man sie unter dem Mikroskop nicht mehr messen kann.

6. Aus den Hauchbildern, die besonders von L. MOSER¹⁾ und E. WAIDELE²⁾ untersucht worden sind, folgt, daß auf allen festen Körpern sich Gasschichten befinden. Unter diesen können noch feste Häute fremder Stoffe liegen. Die Existenz fester Schichten auf Eisen und Nickel wird durch die Benetzbarkeit von frisch unter Quecksilber entstehenden Bruchflächen im Gegensatz zu Bruchflächen, die an der Luft entstanden sind, bewiesen. Auch auf Glas scheinen außer Gasschichten feste Schichten zu liegen, da ein Wassertröpfchen sich nicht dasselbe überziehend ausbreitet, während eine Benetzung unter Wasser entstandenen Bruchflächen erfolgt³⁾.

¹⁾ L. MOSER, Pogg. Ann. 56 (1842), 177; 57 (1842), 1. ²⁾ E. WAIDELE, Pogg. Ann. 59 1843), 255.

³⁾ F. DEGEN, Pogg. Ann. 38 (1836), 449.

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Flüssigkeiten wie Steinöl oder Alkohol ist auf Metalloberflächen häufig sehr groß¹⁾, weil die adsorbierten Gasschichten sich in der benetzenden Flüssigkeit lösen und die festen Schichten von der Flüssigkeit benetzt werden.

Für die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Quecksilbertropfen auf metallischen Oberflächen ist von Bedeutung, daß erstens die adhärierenden Gasschichten von Quecksilber nicht gelöst werden, daß zweitens die oxydischen Häute nicht benetzt werden, und daß drittens die reinen metallischen Oberflächen benetzt werden, dadurch kommt es zum Unterfressen der oxydischen Schichten durch Quecksilber. Diese Schichten werden durch Quecksilbertropfen aufgerollt, wodurch die Kuppenbildung bedingt wird, und zwischen der oxydischen Schicht und dem reinen Metall dringt der Hof des Quecksilbertropfens vor.

III. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit auf Metallen bei ihrem Übergang aus dem harten in den weichen Zustand

1. Silber

Es ist bekannt²⁾, daß die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Quecksilbertröpfchen gleicher Größe auf hartem Silber größer ist als die auf weichem. Aber es ist noch nicht gezeigt, daß sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Quecksilbers parallel den Festigkeitseigenschaften nach dem Erhitzen auf bestimmte Temperaturen ändert. In der Tabelle 5 sind die Ausbreitungsgeschwindigkeiten in mm/Min. bei 18° angegeben und die Temperaturen, auf die harte Silberplättchen, zu 98% ausgewalzt, je 2 Stunden erhitzt wurden.

Tabelle 5

| Erhitzungs- temperatur in °C | Ausbreitungs- geschwindigkeit in mm/Min. |
|------------------------------------|--|
| 18 | 0,25 ± 0,02 |
| 100 | 0,22 ± 0,03 |
| 200 | 0,19 ± 0,02 |
| 260 | 0,12 ± 0,02 |
| 300 | 0,12 ± 0,02 |
| 400 | 0,12 ± 0,01 |
| 550 | 0,12 ± 0,02 |

Mit wachsenden Temperaturen nimmt die Ausbreitungsgeschwindigkeit auf den geglühten, nicht polierten Silberplättchen ab, um nach dem Erhitzen auf 260° einen unveränderlichen Wert zu erreichen.

¹⁾ G. QUINCKE, Wied. Ann. 2 (1877), 161.

²⁾ G. TAMMANN u. O. DAHL, Z. anorg. u. allg. Chem. 144 (1925), 36.

Ganz ähnlich wie die Ausbreitungsgeschwindigkeiten ändern sich auch die Brinellhärten bei 18° mit den Erhitzungstemperaturen. In Fig. 9 bezeichnen die Kreuze die Ausbreitungsgeschwindigkeiten nach verschiedenen Erhitzungstemperaturen in mm/Min. und die Kreise die entsprechenden Brinellhärten in kg/mm für eine Stahlkugel vom Durchmesser 5 mm und eine Belastung von 15,6 kg, die von R. GLOCKER, E. KAUPP und H. WIDMANN¹⁾ bestimmt wurden.

Auch gaben diese Verfasser an, daß das neue Korn erst bei Temperaturen über 212° auftritt. Es kann also die verschiedene Ausbreitungs-

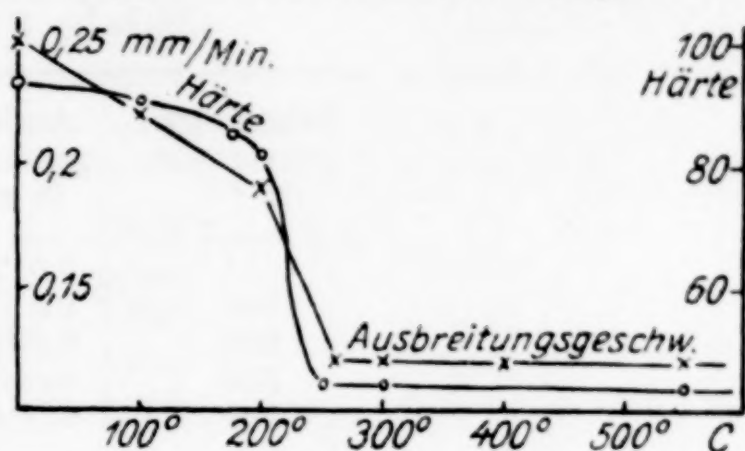


Fig. 9

geschwindigkeit eines Quecksilbertropfens auf harten und auf weichen Silberplättchen nicht auf die verschiedene Kristallitenorientierung auf hartem und weichem Silber zurückgeführt werden.

Mit dem Auftreten des neuen Kornes und der Wiederkehr der ursprünglichen elastischen Eigenschaften sinkt die Geschwindigkeit der Ausbreitung des Hofes eines Quecksilbertropfens ebenfalls ab. Und dasselbe gilt entsprechend für die die Hofausbreitung bewirkenden Randkräfte zwischen Silber und Quecksilber.

2. Kupfer

Auch auf hartem Kupfer breitet sich ein Quecksilbertropfen unter 0,1 n-Schwefelsäure viel schneller aus als auf weichem, und mit der Temperatur, auf welche die Kupferplättchen erhitzt wurden, sinkt die Härte in ganz analoger Weise ab.

Die unpolierten, zu 98% ausgewalzten Kupferplättchen wurden je 2 Stunden im Wasserstoffstrom erhitzt. Um eine sofortige Benetzung zu erreichen, wurden die Plättchen vor dem Auflegen des Quecksilbertropfens mit 20% Salpetersäure angeätzt.

In Tabelle 6 sind die Mittel der Ausbreitungsgeschwindigkeiten in mm/Min. von je acht Messungen angegeben.

Die von W. KÖSTER²⁾ für Walzkupfer vom Walzgrad 93% und 67% bestimmten Brinellhärten nach dem Erhitzen auf verschiedene

¹⁾ R. GLOCKER, E. KAUPP u. H. WIDMANN, Z. Metallkunde 17 (1925), 354.

²⁾ W. KÖSTER, Z. Metallkunde 20 (1928), 189.

Temperaturen sind in Fig. 10 durch Kreise kenntlich gemacht. Die Kreuze geben die Ausbreitungsgeschwindigkeiten an. Auch beim Kupfer sinkt die Ausbreitungsgeschwindigkeit mit der Temperatur, auf welche das Kupfer zuvor erhitzt wurde, ganz ähnlich wie die Härte ab.

Tabelle 8

| Erhitzungs- temperatur in °C | Ausbreitungs- geschwindigkeit in mm/Min. |
|------------------------------------|--|
| 18 | $0,017 \pm 0,003$ |
| 100 | $0,015 \pm 0,002$ |
| 200 | $0,007 \pm 0,002$ |
| 300 | $0,005 \pm 0,001$ |
| 500 | $0,004 \pm 0,001$ |

Die erheblich kleinere Ausbreitungsgeschwindigkeit des Quecksilbertropfens auf weichem Kupfer kann nicht auf eine verschiedene Kristallitenorientierung beim weichen Kupfer zurückgeführt werden.

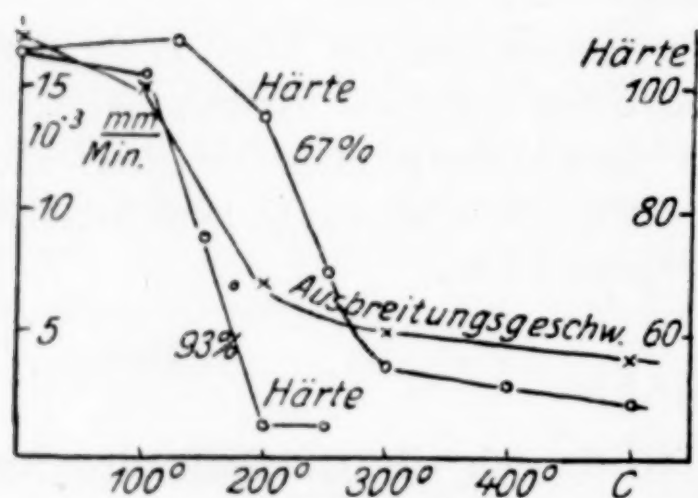


Fig. 10

Denn auf einem Kupferplättchen mit dem Walzgrad von 87% tritt eine Veränderung der Struktur erst zwischen 450° und 500° auf.¹⁾ In einem Kupferdraht vom Ziehgrad 77% tritt das neue Korn schon zwischen 200° und 250° auf.²⁾ Die Temperatur des Auftretens neuer Körner liegt bei einem Kupferdraht sehr viel tiefer

als bei einem Walzblech, weil ein gleicher Deformationsgrad beim Ziehen eine viel größere Beanspruchung erfordert als beim Walzen.

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit eines Quecksilbertropfens auf verschiedenen Ebenen eines Kupfereinkristalls ist unter verdünnten Säuren fast dieselbe und ändert sich auch mit verschiedener Vorbehandlung der betreffenden Kristallebenen nicht. Es ist gleichgültig, ob sie mit 10% Ammoniumpersulfatlösung geätzt werden, wobei ein orientierter Schimmer entsteht, oder mit 20% Salpetersäure blank geätzt werden.

¹⁾ G. TAMMANN u. H. H. MEYER, Z. Metallkunde 18 (1926), 176.

²⁾ G. TAMMANN u. M. STRAUMANIS, Z. anorg. u. allg. Chem. 169 (1928), 374.

Tabelle 9

| Ebene | Ausbreitungsgeschwindigkeit in mm/Min. unter | |
|--------------------------|---|------------------------------|
| | 0,1 n H_2SO_4 | 0,1 n HCl |
| Ikositetraeder | 0,00035 $\pm 0,00001$ (2) | 0,00058 $\pm 0,00006$ (5) |
| Rhombendodekaeder . . | 0,00059 $\pm 0,00005$ (2) | 0,00059 $\pm 0,00003$ (2) |
| Oktaeder | 0,00055 (1) | |
| Cu, weich | 0,004 | 0,005 |
| bei 500° gegläht | $\pm 0,001$ | $\pm 0,001$ |
| hart | 0,017 $\pm 0,003$ | 0,007 $\pm 0,001$ |

In Klammern ist die Zahl der Versuche angegeben. Sowohl die Einkristallebenen als auch die Oberfläche eines weichen auf 500° erhitzten Kupferplättchens werden von Quecksilbertröpfchen nach der Ätzung mit Ammoniumpersulfat oder nach Blankätzung mit Salpetersäure unter verdünnten Säuren sofort benetzt. Auf den Einkristallebenen breitet sich ein Tröpfchen zu flachen Kuppen aus, deren Umfang der Hof nur wenig vorseilt, während auf den Oberflächen der weichen polykristallinen Kupferplättchen die Kuppe steil bleibt und der Hof der Kuppengrenze weit vorseilt. Die Geschwindigkeit der Ausbreitung des Hofes ist auf diesen Oberflächen sehr erheblich größer als auf den Einkristallebenen, wie aus der Tabelle 9 hervorgeht. Die Ausbreitung auf den harten Kupferplättchen gleicht ganz der auf den weichen, nur ist die Geschwindigkeit der Hofausbreitung auf den harten noch größer als auf den weichen.

IV. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit auf Metallen im harten und weichen Zustand an der Luft und unter Lösungen

Der früheren Feststellung¹⁾, daß die Ausbreitungsgeschwindigkeit eines Quecksilbertropfens auf der Oberfläche „harter“ Metalle größer ist als auf der „weicher“, wurde im folgenden nachgegangen. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Hofes ist abhängig von den Randkräften an der Hofgrenze zwischen Quecksilber und Metall und von der auf der Metalloberfläche sitzenden Haut. Unter einer indifferenten Flüssigkeit, welche die Häute nicht angreift, ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit fast dieselbe wie an der Luft. Für Silber im harten und weichen Zustand liegen die Ausbreitungsgeschwindigkeiten an

¹⁾ G. TAMMANN u. O. DAHL, Z. anorg. u. allg. Chem. 144 (1925), 37.

Luft, unter Wasser und unter Alkohol innerhalb der Messungsfehler wie aus Tabelle 10 zu sehen ist.

Tabelle 10

| | Ausbreitungsgeschwindigkeit in mm/Min. auf Silber | | | |
|-----------|---|-------------|-------------|--------------------------------------|
| | Luft | Wasser | Alkohol | 0,1 n-H ₂ SO ₄ |
| hart . . | 0,25 ± 0,02 | 0,28 ± 0,02 | 0,28 ± 0,01 | 0,39 ± 0,05 |
| weich . . | 0,12 ± 0,02 | 0,15 ± 0,02 | 0,15 ± 0,01 | 0,21 ± 0,02 |

Außerdem zeigt diese Tabelle, daß dagegen die Ausbreitungsgeschwindigkeit auf Silber, welches unter 0,1 n-Schwefelsäure liegt, größer ist als die auf der Silberoberfläche an der Luft. Durch verdünnte Schwefelsäure wird die dünne Haut, die der Ausbreitung einen Widerstand entgegensetzt, teilweise gelöst. Dadurch kann die Hofausbreitungsgeschwindigkeit steigen, aber auch die Quecksilberkuppe

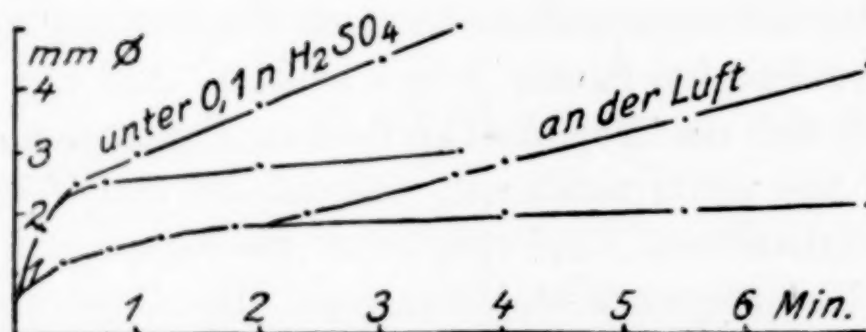


Fig. 11

wird flacher werden. In Fig. 11 ist für hartes Silber der zeitliche Verlauf der Ausbreitung eines Quecksilbertropfens unter 0,1 n-Schwefelsäure und an der Luft wiedergegeben. Man sieht, daß die Kuppe unter 0,1 n-H₂SO₄ sich bis auf einen Durchmesser von 3 mm vergrößert, während sie an der Luft nur einen Durchmesser von 2 mm erreicht.

Die Ausbreitungsgeschwindigkeiten auf den Oberflächen von Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Blei, Cadmium und Zink an der Luft, unter 0,1 n-Lösungen von Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und unter 0,5 n-Zyankaliumlösung sind in Tabelle 11 als Mittel von je acht Messungen angegeben. In jeder Rubrik sind zuerst die Ausbreitungsgeschwindigkeiten auf den harten, darunter die auf den weichen Plättchen angegeben. An dritter Stelle steht der Quotient aus den Ausbreitungsgeschwindigkeiten auf harten, dividiert durch die auf den weichen Plättchen. Auf allen Metallen ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit an der Luft kleiner als unter verdünnten Säure-

lösungen. Auf den Oberflächen von Gold und Silber sind die Ausbreitungsgeschwindigkeiten unter den angegebenen Lösungen gleich, aber erheblich größer als an der Luft. Es sind also die Häute, welche die Ausbreitung des Quecksilbers behindern, weder in verdünnten Säuren noch in Zyankaliumlösung vollkommen löslich. Erst konzentrierte Salzsäure löst die auf Gold befindliche Haut, wie vorhin gezeigt wurde, was zur Folge hat, daß sich der Quecksilbertropfen sehr schnell ohne Hofbildung ausbreitet.

Tabelle 11

| | Ausbreitungsgeschwindigkeit in mm/Min. | | | | |
|-------|--|--------------------------------------|---------------|------------------------|---------------|
| | Luft | 0,1 n-H ₂ SO ₄ | 0,1 n-HCl | 0,1 n-HNO ₃ | 0,5 n-KCN |
| Au h. | 0,14 ± 0,01 | 0,39 ± 0,03 | 0,36 ± 0,03 | 0,36 ± 0,03 | 0,35 ± 0,02 |
| w. | 0,06 ± 0,01 | 0,19 ± 0,02 | 0,19 ± 0,02 | 0,20 ± 0,02 | 0,21 ± 0,02 |
| h/w. | 2,33 | 2,05 | 1,89 | 1,80 | 1,67 |
| Ag h. | 0,25 ± 0,02 | 0,39 ± 0,04 | 0,35 ± 0,02 | 0,34 ± 0,04 | 0,30 ± 0,03 |
| w. | 0,12 ± 0,02 | 0,21 ± 0,02 | 0,20 ± 0,02 | 0,20 ± 0,02 | 0,17 ± 0,02 |
| h/w. | 2,08 | 1,85 | 1,75 | 1,70 | 1,76 |
| Cu h. | keine Ausbreitung | 0,017 ± 0,003 | 0,007 ± 0,001 | 0,012 ± 0,003 | 0,45 ± 0,1 |
| w. | | 0,004 ± 0,001 | 0,005 ± 0,001 | 0,004 ± 0,001 | 0,015 ± 0,002 |
| h/w. | | 4,25 | 1,4 | 3 | 30 |
| Sn h. | 0,65 ± 0,08 | 0,95 ± 0,12 | 0,90 ± 0,11 | 1,05 ± 0,10 | 0,28 ± 0,03 |
| w. | 0,55 ± 0,05 | 0,80 ± 0,10 | 0,70 ± 0,05 | 0,90 ± 0,05 | 0,39 ± 0,03 |
| h/w. | 1,18 | 1,19 | 1,28 | 1,17 | 0,72 |
| Pb h. | 0,70 ± 0,05 | 0,63 ± 0,05 | 0,69 ± 0,04 | ≈ 2,5 | 0,70 ± 0,10 |
| w. | 0,45 ± 0,05 | 0,51 ± 0,04 | 0,55 ± 0,04 | ≈ 2,5 | 0,51 ± 0,05 |
| h/w. | 1,55 | 1,24 | 1,25 | | 1,37 |
| Cd h. | keine Ausbreitung | | | 0,34 ± 0,03 | 0,42 ± 0,05 |
| w. | | | | 0,17 ± 0,02 | 0,22 ± 0,03 |
| h/w. | | | | 2,00 | 1,83 |
| Zn h. | 0,004 ± 0,0004 | 0,41 ± 0,05 | 0,40 ± 0,04 | 0,42 ± 0,04 | 0,30 ± 0,04 |
| w. | 0,003 ± 0,0003 | 0,36 ± 0,03 | 0,37 ± 0,04 | 0,34 ± 0,03 | 0,28 ± 0,02 |
| h/w. | 1,33 | 1,14 | 1,08 | 1,23 | 1,07 |

Auf Kupferplättchen schwanken die Ausbreitungsgeschwindigkeiten unter den verschiedenen Lösungen ziemlich erheblich. Unter einer 0,5 n-Lösung von Zyankalium ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit sehr groß und zwar besonders auf harten Kupferplättchen. Diese Lösung muß also die auf dem harten Kupfer liegende Haut schnell lösen, da eine größere Kuppenausbreitung und schnellere Hofausbreitung eintritt, während die Haut auf dem weichen Kupfer der Einwirkung dieser Lösung besser widersteht.

Auf Zinnoberflächen ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit unter sauren Lösungen nicht sehr verschieden, aber unter Zyankaliumlösung ist sie sehr viel geringer und sogar kleiner als an der Luft, während sie

unter 0,1 n-Natronlauge, wie erwähnt, außerordentlich groß ist. Auf dem Blei ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit unter Lösungen und an der Luft fast dieselbe, nur unter verdünnter Salpetersäure ist sie viel größer. Offenbar löst die verdünnte Salpetersäure die hindernde Haut viel schneller als die anderen Säuren, doch muß auch hier noch eine dünne Haut bestehen, da deutlich die Kuppe vom Hof zu unterscheiden ist. Auf Cadmium ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit unter Zyankaliumlösung etwas größer als unter sauren Lösungen, und bei Zink ist diese Beziehung die umgekehrte.

Bringt man Quecksilbertropfen auf Silber- oder Goldplättchen und diese darauf unter 0,1 n-Natronlauge, so nimmt die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Tröpfchens deutlich ab.

In der folgenden Tabelle 12 sind diese Ausbreitungsgeschwindigkeiten angegeben.

Tabelle 12

| | Ausbreitungsgeschwindigkeit in mm/Min. unter 0,1 n-NaOH | | |
|----|--|------------------|------|
| | hart | weich | h/w. |
| Au | $0,06 \pm 0,01$ | $0,03 \pm 0,005$ | 2,00 |
| Ag | $0,11 \pm 0,01$ | $0,06 \pm 0,01$ | 1,84 |

Vergleicht man diese Geschwindigkeiten mit den in der Tabelle 11 angegebenen an der Luft, so sieht man, daß die unter Natronlauge bedeutend kleiner sind. Es muß also die Haut, welche auf Gold und Silber an der Luft liegt, unter 0,1 n-Natronlauge so weit verfestigt werden, daß sie die Ausbreitung stark behindert.

Die Ausbreitungsgeschwindigkeiten auf harten Plättchen sind mit einer einzigen Ausnahme größer als die auf den weichen. Diese einzige Ausnahme, bei der der Quotient h/w kleiner als 1 ist (Tabelle 11), findet sich bei der Ausbreitung auf Zinnplättchen unter Zyankaliumlösung. Doch ist unter dieser Lösung die Ausbreitungsgeschwindigkeit sogar kleiner als an der Luft. Es muß sich also bei der Einwirkung von Zyankalium auf harte Zinnplättchen eine Haut bilden, welche die Ausbreitungsgeschwindigkeit noch stärker verringert als auf den weichen.

Die Tatsache, daß die Ausbreitungsgeschwindigkeit auf harten Plättchen größer ist als auf den weichen, ist darauf zurückzuführen, daß die Randkräfte an der Grenze des Quecksilberhofes zwischen Quecksilber und Metall bei harten Metallen größer sind als bei weichen, oder daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Benetzung der Metalle durch Quecksilber für harte Metalle größer ist als für weiche.

*interfacial
surface*

V. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit auf Kupfer-Nickel-Mischkristallen unter 0,1 n Schwefelsäure

Während ein Quecksilbertropfen sich auf Kupfer unter verdünnter Schwefelsäure ausbreitet, bleibt ein solcher auf einem Nickelplättchen auch nach mehreren Tagen kugelförmig liegen. In Tabelle 13 sind die Ausbreitungsgeschwindigkeiten unter 0,1 n-Schwefelsäure auf Kupfer-Nickellegierungen im harten und weichen Zustand angegeben. Mit wachsendem Nickelzusatz nimmt die Ausbreitungsgeschwindigkeit zuerst schnell ab. Wenn der Nickelzusatz etwa 0,14 Mol erreicht hat, so sinkt die Ausbreitungsgeschwindigkeit sowohl bei den harten wie bei den weichen Legierungen linear mit dem abnehmenden Molenbruch des Kupfers ab, wie aus Fig. 12 ersichtlich ist.

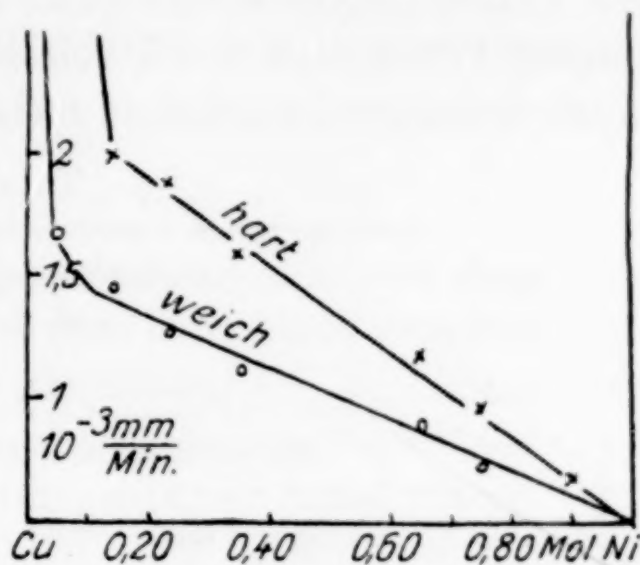


Fig. 12

Tabelle 13

| | Ausbreitungsgeschwindigkeit in 10^{-3} mm/Min. unter 0,1 n- H_2SO_4 | |
|-------------|---|-----------------|
| | hart | weich |
| 0,00 Mol Ni | $17,00 \pm 4,00$ | $4,00 \pm 1,00$ |
| 0,05 „ „ | $3,24 \pm 0,60$ | $1,18 \pm 0,10$ |
| 0,14 „ „ | $1,48 \pm 0,20$ | $0,87 \pm 0,10$ |
| 0,23 „ „ | $1,37 \pm 0,18$ | $0,76 \pm 0,09$ |
| 0,35 „ „ | $1,08 \pm 0,10$ | $0,62 \pm 0,07$ |
| 0,65 „ „ | $0,67 \pm 0,05$ | $0,39 \pm 0,05$ |
| 0,75 „ „ | $0,48 \pm 0,05$ | $0,23 \pm 0,02$ |
| 0,90 „ „ | $0,17 \pm 0,02$ | |

In Fig. 12 bezeichnen die Kreuze die Ausbreitungsgeschwindigkeiten auf den harten, die Kreise die auf den weichen Legierungen. Für die Differenz der Geschwindigkeit auf der harten Legierung v_h und der auf der weichen v_w gilt die Beziehung

$$v_h - v_w = 0,75 X_{Cu}$$

wo X_{Cu} den Molenbruch des Kupfers bedeutet.

Hieraus darf man schließen, daß die Zahl der Kupferatome nicht nur im Innern proportional dem Molenbruch ist, sondern auch an der Oberfläche der Legierung, da sonst die Ausbreitungsgeschwindigkeit nicht eine lineare Funktion des Molenbruches wäre.

**VI. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit eines
Quecksilbertropfens auf Kupferplättchen bei anodischer und kathodischer Polarisation**

Polarisiert man ein Kupferplättchen, auf dem ein Quecksilbertropfen liegt, unter verdünnten Säuren anodisch mit 1 Volt, so wird die Ausbreitungsgeschwindigkeit sehr bedeutend erhöht. Bei kathodischer Polarisation mit 1 Volt ist eine merkliche Veränderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit nicht vorhanden.

Tabelle 14

| | Ausbreitungsgeschwindigkeit in mm/Min. auf Kupferplättchen unter | | |
|--|---|---------------|------------------------|
| | 0,1 n-H ₂ SO ₄ | 0,1 n-HCl | 0,1 n-HNO ₃ |
| bei anodischer Polarisation mit 1 Volt | | | |
| hart | 0,20 ± 0,02 | 0,75 ± 0,1 | 0,23 ± 0,03 |
| weich | 0,24 ± 0,03 | 1,65 ± 0,15 | 0,30 ± 0,04 |
| bei kathodischer Polarisation mit 1 Volt | | | |
| hart | 0,018 ± 0,004 | 0,009 ± 0,001 | |
| weich | 0,004 ± 0,001 | 0,005 ± 0,001 | |

Der Grund dieser Verschiedenheit ist darauf zurückzuführen, daß bei anodischer Polarisation die Kupferoberfläche angeätzt und damit auch die auf ihr ruhende Haut zum Teil gelöst wird, während bei kathodischer Polarisation die Haut auf dem Kupfer nicht angegriffen wird.

Es ist sehr merkwürdig, daß die Unterschiede der Ausbreitungsgeschwindigkeit auf harten und weichen Plättchen sich bei anodischer Polarisation gerade umkehren.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juli 1930

Über Verbrennungsgeschwindigkeiten von Gasmischungen

Von G. TAMMANN und H. THIELE

Mit 22 Figuren im Text

Die Verbrennungsgeschwindigkeit eines Gasgemisches hängt außer vom Mischungsverhältnis der beiden Gase in viel größerem Maße noch von der Vorwärmtemperatur der Gasmischung ab. Die Zunahme der Verbrennungsgeschwindigkeit von Kohlenoxyd-Luftgemischen und Leuchtgas-Luftgemischen in Abhängigkeit von der Vorwärmtemperatur der Mischungen wurde bestimmt. Mit Hilfe dieser Ergebnisse wurde versucht, die Erscheinung der sogenannten „flammenlosen Oberflächenverbrennung“ zu deuten, und die von F. Wüst erkannten Ursachen der Kokersparnis im Hochofen durch Einblasen von vorerhitztem Gebläsewind durch Experimente in kleinem Maßstabe zu bestätigen.

Da die Messungen der Verbrennungsgeschwindigkeit, die durch MICHELSON nach der von H. v. HELMHOLTZ angegebenen Methode zuerst ausgeführt sind, und die zur Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit der Gasmischung die Kenntnis der Mantelfläche des inneren Flammenkegels fordern, umständlich und zeitraubend sind, wird eine einfache Methode beschrieben, die darin besteht, die Strömungsgeschwindigkeit im Moment des Abblasens der Flamme von ihrer Brennerdüse zu bestimmen. Die so bestimmten Strömungsgeschwindigkeiten sind zwar nicht gleich, sondern nur proportional den Verbrennungsgeschwindigkeiten. Nach diesem Verfahren wurde die Verbrennungsgeschwindigkeit von Schwefelwasserstoff in Abhängigkeit von der Vorwärmtemperatur und die von brennbaren Dämpfen homologer Reihen bestimmt.

Die Bestimmung von Verbrennungsgeschwindigkeiten vorgewärmter Gasmischungen

Zur experimentellen Bestimmung der Verbrennungsgeschwindigkeit in einem brennbaren Gasgemisch stehen zwei Wege offen. Man kann einmal im ruhenden Gasgemisch direkt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme messen, oder man entzündet das aus einem Rohr strömende Gasgemisch und bestimmt die Fläche des inneren Kegelmantels der Flamme. Die durch diese Fläche pro Zeit-

einheit strömende Gasmenge dividiert durch die Fläche ist gleich der Strömungsgeschwindigkeit des Gases und auch gleich der Verbrennungsgeschwindigkeit.

Bei den ersten Messungen von Verbrennungsgeschwindigkeiten wurde von MALLARD und LE CHATELIER¹⁾ die erste Methode angewandt. Diese Messungen ergaben jedoch infolge der Abkühlung an den Gefäßwandungen, der Kürze der Meßzeit und der Verkrümmung der Verbrennungsfläche, die ja eigentlich eben bleiben sollte, wenig übereinstimmende Werte. Außerdem wächst durch die Expansion der Gase beim Verbrennen der Druck in der Nähe der Verbrennungsfläche und es entstehen Strömungen innerhalb der Gasmasse. Im allgemeinen ergeben die mit dieser Methode bestimmten Verbrennungsgeschwindigkeiten größere Werte als die nach der folgenden.

Die zweite, von BUNSEN²⁾ zuerst angegebene, dann von MICHELSON³⁾ verbesserte Methode ergab Verbrennungsgeschwindigkeiten, die von der Weite des Brenners und der Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches unabhängig waren. MICHELSON fand, daß bei Gasgemischen konstanter Zusammensetzung die Fläche des inneren Flammenkegels proportional der Strömungsgeschwindigkeit des Gases ist. Das Verhältnis von Strömungsgeschwindigkeit durch die Fläche des Innenkegels gibt die für das Gemisch charakteristische Verbrennungsgeschwindigkeit an. Es gilt also, wenn f die Mantelfläche des Kegels, q die in z Sekunden ausgeströmten Kubikzentimeter bedeuten, für die Verbrennungsgeschwindigkeit die Beziehung

$$v = \frac{q}{f \cdot z}.$$

Mit Hilfe dieser Formel wurden von MICHELSON die Verbrennungsgeschwindigkeiten von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Leuchtgas, gemischt mit Luft oder Sauerstoff, für verschiedene Mischungsverhältnisse bestimmt, die sich aber alle auf eine konstante Temperatur der Gasmischung vor ihrem Eintritt in die Brenneröffnung von ungefähr 20° beziehen. MALLARD und LE CHATELIER⁴⁾ bestimmten die Verbrennungsgeschwindigkeit eines Gemisches von 30% Wasserstoff und 70% Luft bei 17° und 100°, und sie fanden eine Zunahme der Verbrennungsgeschwindigkeit von 3,28 m/sec auf 4,35 /sec.

¹⁾ MALLARD u. LE CHATELIER, Ann. de chim. et de phys. (5) 28 [(1883).

²⁾ BUNSEN, Pogg. Ann. 131 [(1866), [161.]

³⁾ MICHELSON, Wiedem. Ann. 37 [(1889), 1.

⁴⁾ MALLARD u. LE CHATELIER, Ann. des Mines (8) 4 [(1883).

Die Ausführung der Messungen

Um für brennbare Gasmischungen beliebiger Zusammensetzung die Zunahme der Verbrennungsgeschwindigkeit mit steigender Vorwärmung der Mischungen kennenzulernen, wurde folgende, der MICHELSON'schen ähnliche Anordnung benutzt

In einem Gasometer befand sich das brennbare Gas, im anderen die Luft. Die Abströmungsgeschwindigkeit beider Gase konnte durch Regulierhähne beliebig geändert und die Drucke in beiden Gasometern gemessen werden. Die in 1 Sek. abströmenden Gasvolumen sind für die betreffende Vorwärmtemperatur und den jeweiligen Barometerstand angegeben. Die Gase mischten sich in einem T-Stück und strömten dann durch ein 55 cm langes Silberrohr von 0,6 cm innerem Durchmesser. Dies Rohr war in einen Widerstandsofen eingepackt, aus dem es, um seine Abkühlung möglichst zu verringern, nur 1 mm herausragte. In der unteren Hälfte war das Rohr mit Silberstückchen angefüllt, um den Gasstrom auf eine bestimmte Temperatur vorzuwärmen. Es sind mindestens 20 cm Rohrlänge nötig, in der die Mischung ohne Hindernisse möglichst wirbelfrei strömen kann, da sonst der Kegel unscharf wird, schief steht und Beulen aufweist, so daß eine genaue Bestimmung seiner Mantelfläche nicht mehr möglich ist. Die Temperatur der vorgewärmten Mischung wurde mit einem Thermoelement gemessen, dessen Lötstelle dicht unterhalb der Brenneröffnung am Silberrohr in die Packung des Ofens eingelassen war.

Zur Bestimmung der Mantelfläche des Innenkegels wurden die Flammen photographiert, was bei der starken Strahlung des Kegels selbst am hellen Tage keine Schwierigkeiten machte. Als Platten wurden Agfa-Diapositivplatten benutzt, die die verschieden gefärbten Schichten in den Flammen am klarsten und schärfsten wiedergaben. Darauf wurde an Stelle der Flamme ein Stück Koordinatenpapier gebracht und ebenfalls photographiert bei unverändertem Abstand der photographischen Platte. Die beiden Negative wurden aufeinandergelegt, auf einen weißen Schirm projiziert und der Umriß des inneren Kegels genau nachgezeichnet. Wenn der innere Kegel die Form der Fig. 1 hatte, so brauchten nur gemessen werden die Längen ab , ce , die Radien des Kreises, cf und dh . Aus diesen Messungen kann der Mantel des abgestumpften Kegels und die Kugelhaube berechnet werden. Wenn der Längsschnitt durch den Kegelmantel eine



Fig. 1

unregelmäßigere Form hatte, so mußte er in mehr als zwei Teile zerlegt werden, deren Umrisse einzeln zu bestimmen waren. Die Bestimmung des Volumens jedes der ausströmenden Gase war auf 0,5% möglich. Die Fehler in der Bestimmung der Mantelfläche betrugen im ungünstigsten Falle 1 bis 1,5%.

Die Verbrennungsgeschwindigkeit von Kohlenoxyd-Luftgemischen in Abhängigkeit von der Temperatur ihrer Vorwärmung und der Zusammensetzung der Mischungen

Die Flamme einer Mischung gleichbleibender Zusammensetzung von 55 Vol.-% Kohlenoxyd und 45 Vol.-% Luft verändert sich bei gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit mit wachsender Vorwärmung, wie Fig. 2 zeigt.

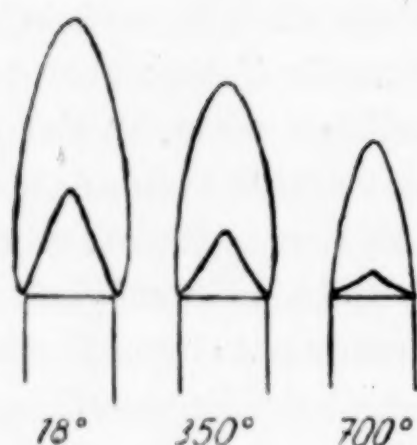


Fig. 2

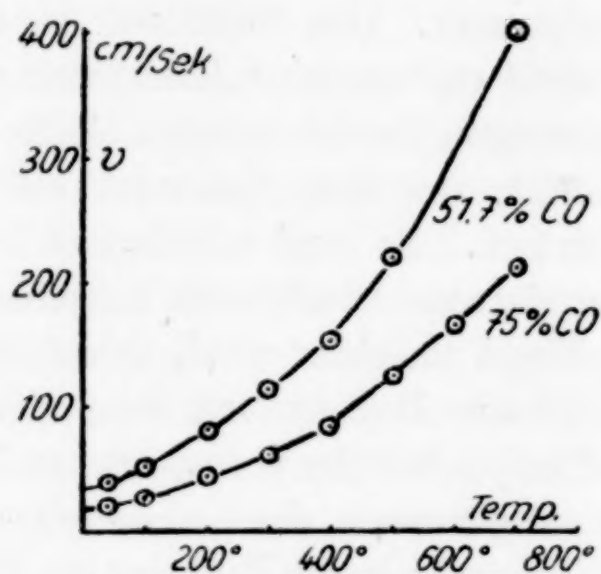


Fig. 3

Die Verbrennungsgeschwindigkeit von Gemischen derselben Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur, mit der sie durch die Brenneröffnung treten, wurde, wie beschrieben, bestimmt. Die Resultate dieser Bestimmungen sind in Tabelle 1 für zwei Kohlen-

Tabelle 1

| Temp. in °C | 75% CO + 25% Luft <i>v</i> in cm/Sek. | | 51,7% CO + 48,3% Luft <i>v</i> in cm/Sek. | |
|----------------|--|-----------|--|-----------|
| | gemessen | berechnet | gemessen | berechnet |
| 18 | 20,1 | 22,0 | 40,1 | 39,3 |
| 100 | 29,5 | 30,5 | 55,8 | 54,2 |
| 200 | 44,6 | 38,9 | 81,5 | 79,1 |
| 300 | 63,9 | 63,2 | 113,6 | 112,9 |
| 400 | 86,9 | 89,8 | 156,8 | 158,5 |
| 500 | 127,8 | 124,1 | 222,4 | 220,1 |
| 600 | 168,0 | 170,5 | 305*) | 302,1 |
| 700 | 211,2 | 230,9 | 402,2 | 411,0 |

*) Interpoliert.

oxyd-Luftgemische, in Volumprozenten ausgedrückt, angegeben und in Fig. 3 dargestellt. Die Verbrennungsgeschwindigkeit nimmt also durch Vorwärmen der Gasgemische von 18° auf 700° um das Zehnfache zu. Die Abhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit von der Vorwärmtemperatur kann durch folgende Formel wiedergegeben werden:

$$v = b \cdot a T^{3/4}$$

in der a und b Konstante sind. Stellt man die Werte $\log v$ in Abhängigkeit von $T^{3/4}$ graphisch dar, so erhält man für beide Gemische zwei parallele Gerade. Die Konstante a ist also für alle Mischungen dieselbe und beträgt:

$$a = 1,0229$$

Die Konstante b ändert sich mit dem Mischungsverhältnis der Kohlenoxyd-Luftmischungen. Für 51,7 Vol.-% Kohlenoxyd ist $b = 7,97$, für 75 Vol.-% Kohlenoxyd ist $b = 4,46$. Diese Formel gibt bis zu 600° die Abhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit von der Vorwärmtemperatur, wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, gut wieder. Bei 700° ist die gefundene Verbrennungsgeschwindigkeit kleiner als die berechnete. Vielleicht hat das durch das mit Silberstücken angefüllte Silberrohr strömende Gas die Temperatur von 700° noch nicht ganz angenommen.

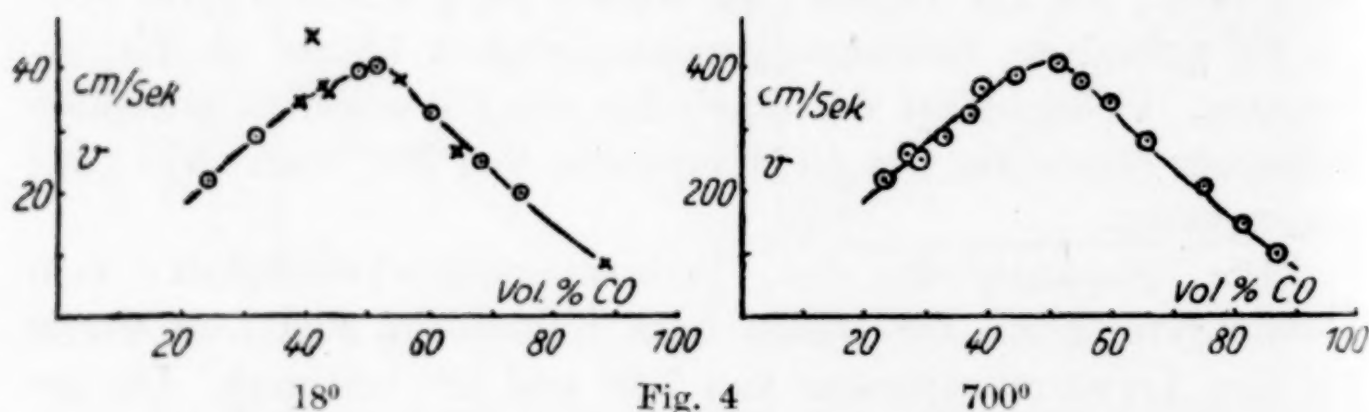
Die Abhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit vom Mischungsverhältnis der beiden Gase Kohlenoxyd und Luft wurde für eine Vorwärmtemperatur von 700° und 18° bestimmt. Die gefundenen Werte der Verbrennungsgeschwindigkeiten v sind in der Tabelle 2 angegeben. Die mit einem Stern versehenen Zahlen bei 18° sind von MICHELSON bestimmt worden. Das Verhältnis der Verbrennungsgeschwindigkeiten bei 700° und bei 18° , $\frac{V_{700}}{V_{18}}$, ist, wie zu ersehen, unabhängig vom Mischungsverhältnis der beiden Gase. Die Abhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit vom Mischungsverhältnis hat, wie aus Fig. 4 zu ersehen ist, ein ausgesprochenes Maximum, das bei 18° und bei 700° bei demselben Mischungsverhältnis von 51,7 Vol.-% CO liegt. Dieser Befund stimmt mit der Abhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit von der Vorwärmtemperatur überein, denn die Fläche, welche die Abhängigkeit des $\log v$ von $T^{3/4}$ und den Volumprozenten Kohlenoxyd angibt, ist eine Regelfläche, die durch Gleiten einer parallel sich selbst bleibenden Geraden auf der Isotherme der Kurve, welche $\log v$ in Abhängigkeit von den Volumprozenten Kohlenoxyd angibt, entsteht. In Fig. 5 ist diese Regelfläche

Tabelle 2

| 18° | | 700° | |
|-----------|-------------|-----------|-------------|
| Vol.-% CO | v cm/Sek. | Vol.-% CO | v cm/Sek. |
| 24,1 | 22,3 | 23,3 | 222,4 |
| 31,9 | 29,8 | 27,3 | 261,8 |
| 38,7 | 35,0*) | 29,1 | 253,2 |
| 40,5 | 44,9*) | 33,0 | 287,4 |
| 42,7 | 36,9*) | 37,6 | 324,2 |
| 43,6 | 36,3*) | 39,1 | 360,1 |
| 48,3 | 39,9 | 44,5 | 387,4 |
| 51,7 | 40,1 | 51,7 | 404,4 |
| 54,9 | 38,4*) | 55,2 | 479,0 |
| 60,4 | 33,5 | 59,8 | 340,6 |
| 64,1 | 26,8*) | 65,9 | 281,1 |
| 68,6 | 25,2 | 75,0 | 211,2 |
| 75,0 | 20,1 | 81,4 | 149,1 |
| 87,4 | 8,8*) | 86,1 | 103,4 |

| Vol.-% CO | v_{700}/v_{18} |
|-----------|------------------|
| 20 | 10,5 |
| 30 | 10,4 |
| 40 | 10,3 |
| 50 | 10,4 |
| 60 | 10,6 |
| 70 | 10,4 |
| 80 | 10,5 |

wiedergegeben. Wenn für eine Temperatur $T^{3/4}$ der $\log v$ bekannt ist, so ist damit auch die Ebene $abcdf$ bekannt, welche die Regelfläche



in der Kurve abc schneidet. Diese Kurve gibt dann die Verbrennungsgeschwindigkeiten für verschiedene Mischungen an.

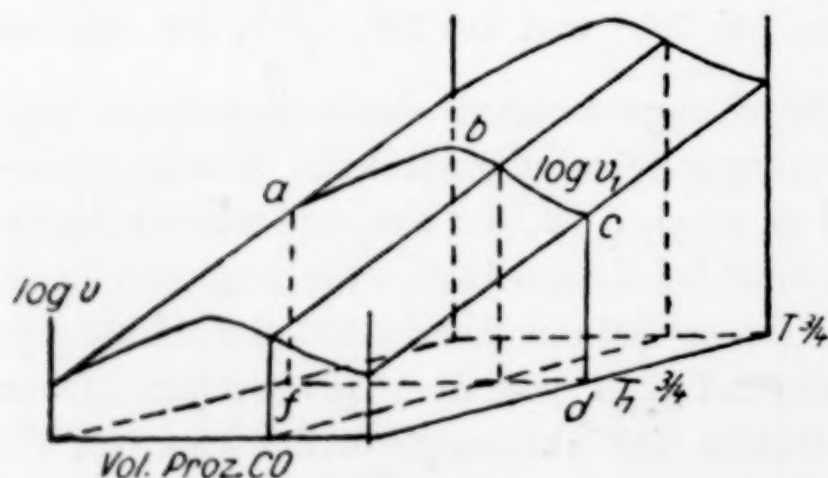


Fig. 5

Die Isotherme der Verbrennungsgeschwindigkeit bei 18° (Fig. 4) läßt sich nur verfolgen bis etwa 20 Vol.-% Kohlenoxyd. Bei kleiner Strömungsgeschwindigkeit kann bei diesem Kohlenoxydgehalt noch eine stationäre Flamme erhalten werden; steigert man die Strömungsgeschwindigkeit auch nur ein wenig, so hebt sich die Flamme vom Brennerrohr ab und entschwebt.

steigert man die Strömungsgeschwindigkeit auch nur ein wenig, so hebt sich die Flamme vom Brennerrohr ab und entschwebt.

Kohlenoxyd-Luftgemische, deren Kohlenoxydgehalt unter 16,5 Vol.-% und über 75 Vol.-% liegt, können im abgeschlossenen Raum nicht mehr entzündet werden.

Die Verbrennungsgeschwindigkeit von Leuchtgas-Luftgemischen in Abhängigkeit von der Temperatur ihrer Vorwärmung der Zusammensetzung der Mischungen

Die Gestalt der Leuchtgas-Luftflamme ändert sich bei wachsender Vorwärmung genau so, wie bei der Kohlenoxyd-Luftflamme beschrieben. Die Verbrennungsgeschwindigkeit von Gemischen gleichbleibender Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur wurde, wie beschrieben, ermittelt. Für drei Gemische verschiedener Zusammensetzung ergaben sich Verbrennungsgeschwindigkeiten, die in Tabelle 3 zusammengestellt und in Fig. 6 graphisch dargestellt sind.

Die Verbrennungsgeschwindigkeit nimmt nicht für alle Mischungsverhältnisse in gleicher Weise zu, wie bei Kohlenoxyd-Luftmischungen. Für die Mischung mit dem geringsten Gasgehalt (Kurve 1) nimmt sie oberhalb 300° in viel stärkerem Maße zu als bei den anderen beiden Mischungen.

Die Verbrennungsgeschwindigkeit der Mischung mit 14,8 Vol.-% Leuchtgas erreicht bei einer Vorwärmung von 18° auf 500° den 14fachen Wert, die der anderen beiden wachsen auf das 7- bis 11fache an. Die Verbrennungsgeschwindigkeiten aller Kohlenoxyd-Luftmischungen steigen bei jener Vorwärmung nur auf das 6fache an.

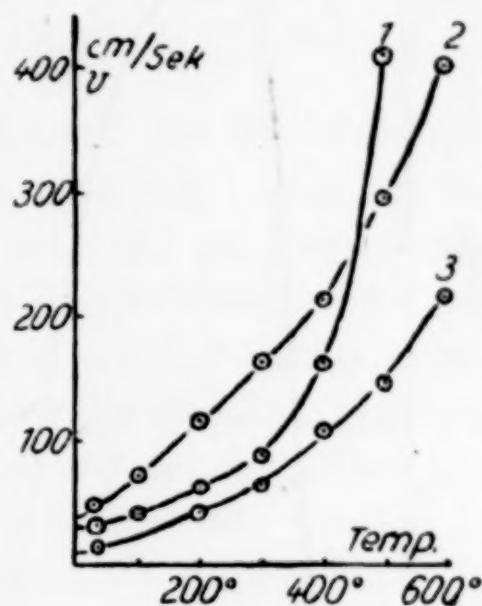


Fig. 6.

- 1. 14,8 Vol.-% Gas
- 2. 27,2 " "
- 3. 32,5 " "

Tabelle 3

| Temperatur in °C | v in cm/Sek. für | | |
|---------------------|------------------|-------|-----------------------|
| | 14,8 | 27,2 | 32,5 Vol.-% Leuchtgas |
| 18 | 30,1 | 47,2 | 13,4 |
| 100 | 40,1 | 70,6 | |
| 200 | 61,7 | 115,0 | 40,4 |
| 300 | 89,1 | 161,1 | 64,1 |
| 400 | 162,7 | 212,0 | 108,1 |
| 500 | 412,3 | 296,6 | 147,7 |
| 600 | — | 406 | 218,1 |

Anmerkung: Die Zusammensetzung des Leuchtgases war folgende: 25 Vol.-% CH_4 , 43 Vol.-% H_2 , 8 Vol.-% CO , 1 Vol.-% O_2 , 3 Vol.-% CO_2 , 16 Vol.-% N_2 und 4 Vol.-% schwere Kohlenwasserstoffe.

Wegen dieser verschiedenen Zunahme der Verbrennungsgeschwindigkeiten verschiedener Mischungen ist auch nicht zu erwarten, daß das Maximum der Verbrennungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis mit steigender Vorwärmung beim gleichen Leuchtgasgehalt der Mischungen bleibt, wie das bei Kohlenoxyd-Luftgemischen der Fall war. In Fig. 7 sind die Verbrennungsgeschwindigkeiten für

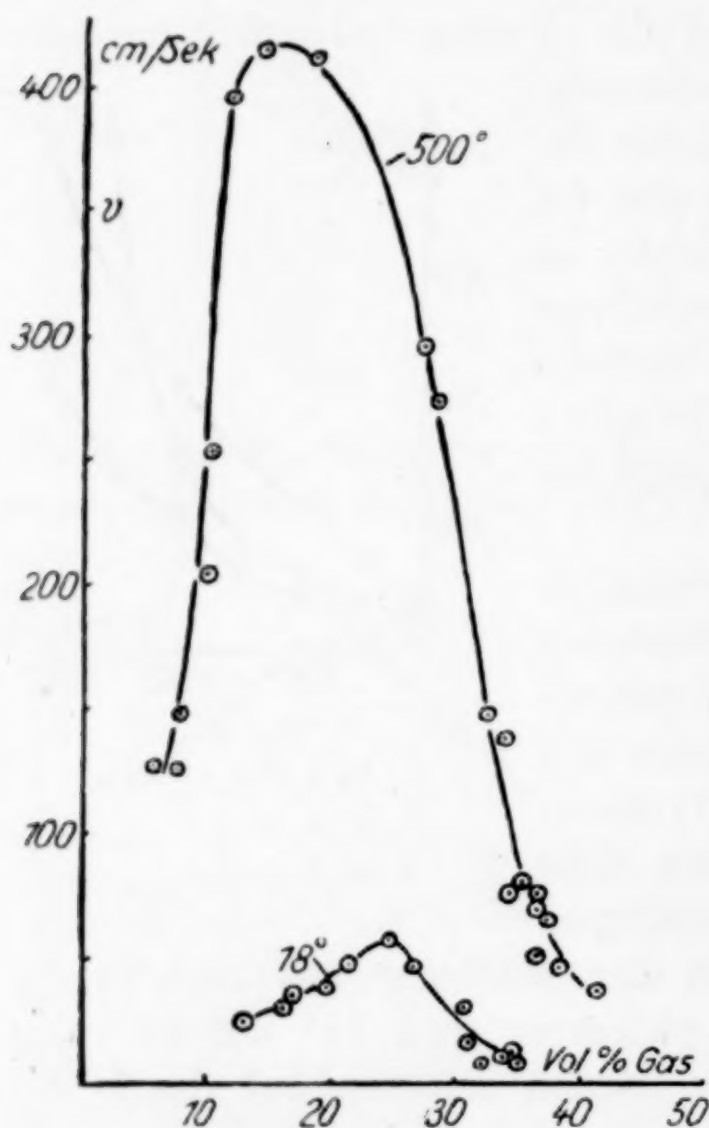


Fig. 7

Leuchtgas-Luftmischungen ist darin zu suchen, daß bei der Vorwärmung des Leuchtgases Reaktionen vor sich gehen, durch die sich die Zusammensetzung desselben ändert.

Die Verbrennungsgeschwindigkeit und die Reaktionsgeschwindigkeit

Die Verbrennungsgeschwindigkeit gibt den Weg an, welchen der innere Kegelmantel in der Zeiteinheit gegen den Strom des brennbaren Gases vorschreitet. Sie ist also nicht zu verwechseln mit der Reaktionsgeschwindigkeit. Die isotherme Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ gibt an die Anzahl Mole des brennbaren Gases oder des Sauerstoffs,

die Vorwärmtemperaturen 18° und 500° dargestellt. Das Maximum verschiebt sich von 24 Vol.-% zu 15 Vol.-% Leuchtgas. Auch die Gestalt der Kurve hat sich verändert. Bei 18° ist sie fast symmetrisch zum Maximum, bei 500° verläuft sie links vom Maximum viel steiler als rechts. Würde man den $\log v$ in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis und der Temperatur darzustellen suchen, so könnte das nur durch eine Fläche geschehen, die komplizierter als die Regelfläche ist, die die Verbrennungsgeschwindigkeiten der Kohlenoxyd-Luftmischungen in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis und der Vorwärmtemperatur wiedergibt. Der Grund für das abweichende Verhalten der

die sich in der Zeit dt in einer Schicht bestimmter Temperatur umsetzen. Da diese Menge nicht bekannt ist, so kann man auch die Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ für eine bestimmte Temperatur nicht angeben. Noch weniger läßt sich natürlich die Konstante k der Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen. Sie wäre proportional der Konzentration $a-x$ des brennbaren Gases und der des Sauerstoffs $b-x$, also

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x) \cdot (b - x).$$

Wohl kann man angeben die Zeit, während der das brennbare Gasgemisch von seiner Anfangskonzentration bis zum Absinken der Sauerstoffkonzentration durch eine Schicht geht, die den Kegelmantel des Innenkegels bildet. Für die Leuchtgas-Luftflamme schätzt F. HABER¹⁾ die Dicke d dieser Schicht auf etwa 0,1 mm. Wenn diese Schicht für Kohlenoxyd-Luftmischungen die gleiche angegebene Dicke d hat, so ergibt sich für die Zeit, während der die brennbaren Gase durch diese Zone strömen, für eine Gastemperatur von 18° für die Flamme mit maximaler Verbrennungsgeschwindigkeit

$$z = \frac{d}{v} = \frac{0,1 \text{ mm}}{500 \text{ mm/Sek.}} = 0,0002 \text{ Sek.}$$

Diese Zeit nimmt mit wachsender Vorwärmtemperatur schnell ab, wenn sich d mit der Vorwärmtemperatur nicht wesentlich ändert.

Man hat sich darüber gewundert, daß das Maximum der Verbrennungsgeschwindigkeit nicht bei äquivalenten Mengen von Sauerstoff und brennbarem Gase liegt. Das braucht aber nicht der Fall zu sein, wenn man bedenkt, daß bei der Reaktion die aufeinander prallenden Moleküle ihre Verbindungswärme anderen Molekülen abgeben müssen, da ohne diese Abgabe durch Strahlung allein die Verbindungswärme nicht fortgeschafft werden könnte. Ob ein Überschuß des brennbaren Gases oder des Sauerstoffs hierzu geeigneter ist, läßt sich nicht sagen, da wir über die Reaktionsgeschwindigkeit selbst nichts wissen. Für das Maximum der Verbrennungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der beiden Gase ist bekannt, daß es bei einer Mischung liegt, die immer mehr vom brennbaren Gase enthält als es die Äquivalenzbeziehung fordert. In Flammen mit einem Überschuß von Sauerstoff bis zum äquivalenten Mischungsverhältnis ist die Zone der leuchtenden Gase sehr dünn. Wird das

¹⁾ F. HABER, Z. phys. Chem. 68 (1910), 728 und 81 (1912), 591.

äquivalente Mischungsverhältnis überschritten, so nimmt die Dicke dieser Zone zu. Hierin kann man einen Grund für die Verschiebung des Maximums der Verbrennungsgeschwindigkeit vom äquivalenten Mischungsverhältnis zu Überschüssen an brennbarem Gase sehen, denn die äußeren Schichten der Zone mit leuchtendem Gase schützen die inneren vor Strahlungsverlusten. Daher wird die Temperatur in der Verbrennungszone der äquivalenten Mischung tiefer liegen als in den Flammen mit überschüssigem brennbarem Gase, und da die Verbrennungsgeschwindigkeit mit der Temperatur der vorgewärmten Gase ansteigt, so ist zu erwarten, daß das Maximum der Verbrennungsgeschwindigkeit vom Äquivalenzpunkt zu höheren Gehalten an brennbarem Gase verschoben wird.

Die flammenlose Oberflächenverbrennung

Diese im Jahre 1912 von R. SCHNABEL¹⁾ in Deutschland und W. BONE in England gleichzeitig, aber unabhängig voneinander erfundene Heizungsart für Öfen und Kessel führt bei folgender Anordnung zu einer besseren Ausnutzung der Brenngase als bei der gewöhnlich benutzten. Man preßt eine Mischung von Brenngas mit wenig

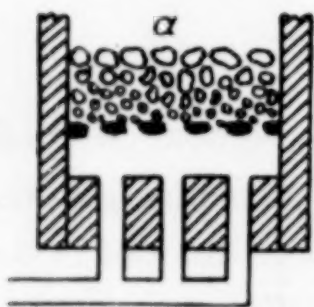


Fig. 8

überschüssiger Luft aus den Düsen in Schichten poröser, feuerfester Steine, wie in Fig. 8 angedeutet ist. Ist der Ofen kalt und zündet man die brennbare Mischung an, so brennt sie über der Oberfläche der Steinschicht (a in Fig. 8) mit einer hohen, über die ganze Steinschicht sich erstreckenden Flamme. Mit wachsender Temperatur der sich durch Strahlung erwärmenden Steinschicht nimmt die Flammenhöhe ab und schließlich verschwindet die Flamme in der Steinschicht, die bald darauf weißglühend wird.

Man hat diese Erscheinung auf eine katalytische Beschleunigung der Verbrennung zurückzuführen gesucht, sich also wahrscheinlich vorgestellt, daß ähnlich wie am Platinschwamm eine Mischung von Sauerstoff und Wasserstoff sich entzündet, auch die Steinschicht wirkt. Der Schnabeleffekt ist aber von der chemischen Natur der Steinschicht nicht abhängig und auch nicht von der Porosität des Materials; denn Stücke von Quarz und geschmolzener Tonerde²⁾

¹⁾ R. SCHNABEL, Stahl u. Eisen 1911, S. 1272; 1912, S. 1095; 1913, S. 593, 929; B. DOPPELSTEIN, Ebenda, 1914, S. 561; B. NEUMANN, Ebenda, 1914, S. 1005.

²⁾ E. LUCKE, The Journ. of Industrial and Engineering Chemistry 1913, S. 891.

wirken ebenso wie Schamotte, Ton und Magnesia¹⁾, gleichgültig, ob sie dicht oder porös sind. Zwanglos läßt sich aber der Effekt auf das Anwachsen der Verbrennungsgeschwindigkeit mit wachsender Temperatur des brennbaren Gasgemisches zurückführen. Mit wachsender Temperatur des brennbaren Gasgemisches wächst die Verbrennungsgeschwindigkeit, die Fläche des inneren Flammenkegels verkleinert sich. Dasselbe beobachtet man bei der über der Steinschicht brennenden Flamme, die sich mit wachsender Temperatur der Steinschicht also auch der Gasmischung, verkürzt und schließlich sich in die Zwischenräume derselben zurückzieht. Da die Verbrennungsgeschwindigkeit einer Leuchtgas-Luftmischung äquivalenter Zusammensetzung durch eine Vorwärmung von 18° auf 500° auf den zehnfachen Wert steigt, so ist die Verkürzung der Flamme verständlich. Ebenso ist verständlich, daß die Flamme durch die Steinschicht gegen die strömende Gasmischung wandert und sogar durch sie zurückschlägt²⁾, einem Übelstande, dem sachgemäß durch Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit der brennbaren Gasmischung entgegengetreten werden konnte. Die starke Vorwärmung der brennbaren Gase in der Steinschicht verkleinert den Verbrennungsraum und erhöht dadurch die Temperatur in der auf einen kleinen Raum beschränkten Flamme in den Zwischenräumen der Steinschicht.

Die Brennstoffersparnis durch erhitzten Gebläsewind im Hochofen

Die vor 100 Jahren von NEILSON eingeführte Vorwärmung der in den Hochofen eingeblasenen Luft ergab eine erheblich bessere Ausnutzung des Kokses, welche DUFRENOY³⁾ für eine Erhitzung des Windes auf 230° zu 35% Kokersparnis angab. Man war früher der Meinung, daß diese Ersparnis nur auf die Steigerung des Wärmeinhalts des Windes durch seine Vorwärmung zurückzuführen ist. Doch erkannte man, daß die der ersparten Koksmenge entsprechende Wärme um ein Vielfaches größer ist als die Wärmemenge, welche durch den vorgewärmten Wind in den Ofen eingeführt wird. Die Deutung dieser Tatsache ist erst durch F. WÜST⁴⁾ erbracht worden. Von EBELMAN⁵⁾, VAN VLOTEN⁶⁾ und W. LENNINGS⁷⁾ konnte fest-

¹⁾ D. R. P. 333812. Kl. 806 vom 7. Juni 1918, ausg. 4. März 1921.

²⁾ O. ESSICH, Stahl u. Eisen 1921, 41, I, S. 228.

³⁾ DUFRENOY, L'emploi de l'air chaud dans les usines à fer de l'écluse et de l'Angleterre (Paris 1834).

⁴⁾ F. WÜST, Stahl u. Eisen 30 (1910), 1715; 46 (1926), 1213; 47 (1927), 1005.

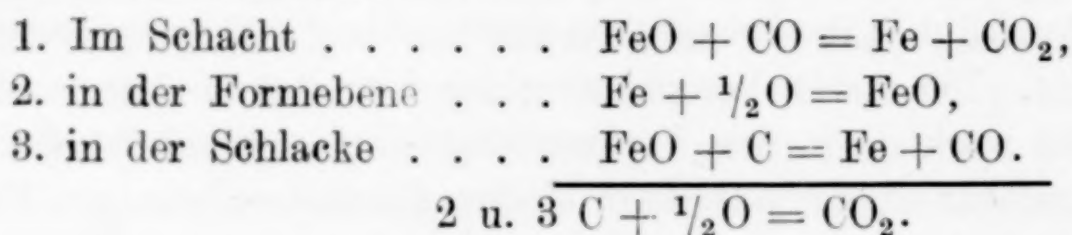
⁵⁾ EBELMAN, Annales des Mines 5 (1844), 33.

⁶⁾ v. VLOTEN, Stahl u. Eisen 13 (1893), 26.

⁷⁾ W. LENNINGS, Archiv für das Eisenhüttenwesen I, 1927/28, S. 549.

gestellt werden, daß bis zu einer Entfernung von 60 cm vom Formrüssel noch freier Sauerstoff, Kohlendioxyd sogar bis zu einer Entfernung von 90 cm vorhanden ist. In dem von den Formrüsseln weiter entfernten Raum sind nur Stickstoff und Kohlenoxyd vorhanden. Daher wird nach F. Wüst das von den glühenden Koksstücken herabrieselnde Eisen, wenn es die Zone, in der freier Sauerstoff und Kohlendioxyd vorhanden sind, passiert, wieder oxydiert und sammelt sich in der Schlacke, in der es dann bei der Berührung mit Koks wieder reduziert wird. Aus Temperaturmessungen im Hochofen von P. RHEINLÄNDER¹⁾ hat sich ergeben, daß die höchsten Temperaturen von ungefähr 1740° gerade in und dicht über diesen oxydierenden Räumen anzutreffen sind. Es wird daher gerade über diesen Räumen die Hauptmenge des niedergehenden Eisens die oxydierende Zone passieren müssen.

In verschiedenen Räumen des Hochofens folgen die nachstehenden drei Reaktionen aufeinander



Die Wärmesumme der Gleichungen (2) und (3) ist gleich der Verbrennungswärme des Kohlenstoffs, da es für die Bildungswärme einer Verbindung gleichgültig ist, über welche Zwischenstufen eine Reaktion verläuft. Man könnte daher denken, daß durch die Wiederoxydation des Eisens kein Mehrverbrauch an Koks nötig ist. Beide Reaktionen gehen aber in verschiedenen Teilen des Hochofens vor sich. Der zur Reduktion des vor den Formen gebildeten Eisenoxyduls nötige Kohlenstoff stellt daher einen Mehrverbrauch des Ofens an Koks zur Herstellung einer bestimmten Eisenmenge dar und die vor den Blasformen wieder oxydierte Eisenmenge wird dem Mehrverbrauch an Koks entsprechen.

Die Tatsachen, die für die Wiederoxydation des flüssigen Eisens vor den Blasformen sprechen, sind von EBELMAN, VAN VLOTEN und W. LENNINGS durch Bestimmung des freien und des an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffs festgestellt worden. In Fig. 9 ist die Zusammensetzung der Gase in der Formebene, bezogen auf den Stickstoffgehalt der Luft, nach W. LENNINGS wiedergegeben. Die Ordinaten der Linie *ab* sind proportional den Mengen freien Sauerstoffs,

¹⁾ P. RHEINLÄNDER, Stahl u. Eisen 50 (1930), 205.

die Differenzen der Linien ac und ab den Kohlendioxydmengen und die der Linien ad und acd den Mengen des Kohlenoxyds. Da bei der Verbrennung Volumveränderungen eintreten, sind die Kohlenstoff- und Sauerstoffmengen auf eine konstant bleibende Stickstoffmenge bezogen, damit man in verschiedener Entfernung von Formrüssel die Mengen der Gasarten miteinander vergleichen kann. Die Gesamtmenge der eingeblasenen Luft liegt auf der Ordinate beim Wert 1. Die in der durch die Formen eingepreßten Luft enthaltene Sauerstoffmenge von 21 Vol.-% wird von den Koksstücken zur Bildung von Kohlendioxyd verbraucht. Die Menge des freien Sauerstoffs nimmt daher beständig ab, während die Kohlendioxydmenge zunimmt. Die Menge des vorhandenen Kohlendioxyds muß, da die Gase über glühende Kohle streichen, sehr schnell abnehmen. Außerdem spalten sich nach BOUDOUARD bei 1050° nur noch 0,34% Kohlendioxyd mit Kohle in Kohlenoxyd. Daher ist in einer gewissen Entfernung von den Formrüsseln nur noch Kohlen-

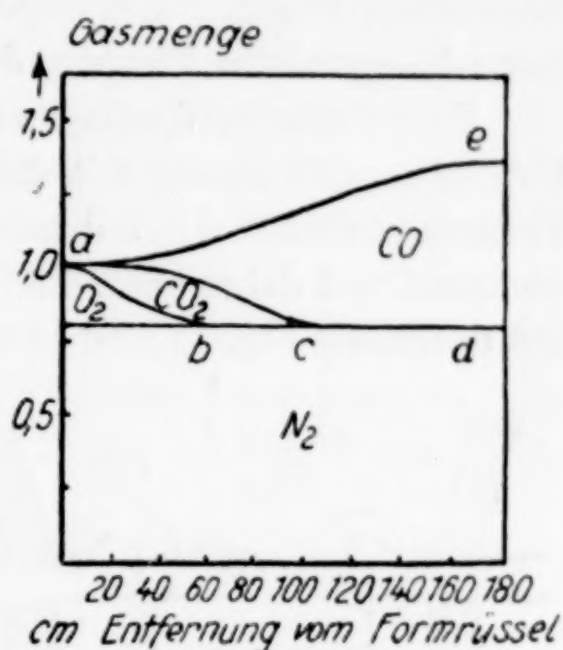


Fig. 9

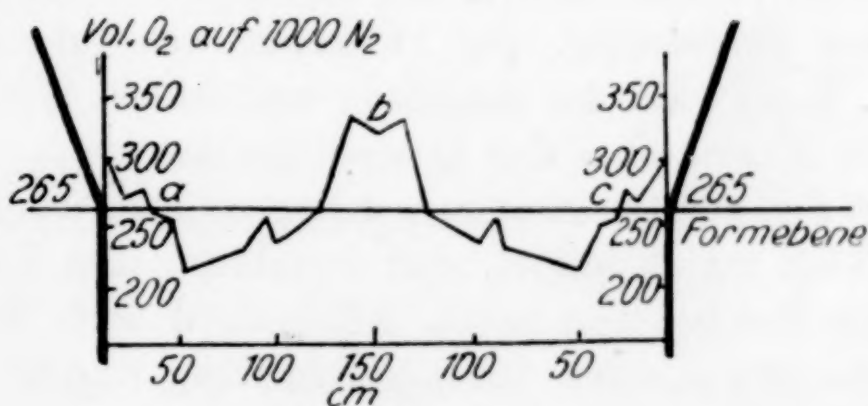


Fig. 10. Nach v. VLOTEN

oxyd neben Stickstoff vorhanden. Wenn kein Eisen in der Formebene oxydiert würde, so müßte die Gesamtmenge des freien und des an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffs auf 1000 Vol. Stickstoff 265 Vol. betragen, also gleich der in der Luft befindlichen Sauerstoffmenge sein. Das ist aber nicht der Fall, wie Fig. 10 zeigt. Die Mengen des gebundenen und freien Sauerstoffs aus 1000 Vol. Stickstoff sind in der Randzone der Formebene kleiner als 265 Vol., weil hier den Gasen Sauerstoff durch das flüssige Eisen entzogen wird,

und in den zentralen Teilen derselben größer als 65 Vol., weil hier das aus der Schlacke entwickelte Kohlenoxyd aufsteigt.

Auf die Reduktion des Eisenoxyduls in der Schlacke durch Koks weist ihr Aufkochen unter Entwicklung von Kohlenoxyd hin. Die unterhalb der oxydierenden Zone entnommenen Schlackenproben zeigen einen höheren Gehalt an Eisenoxydul als die in der Mitte entnommenen Proben. Die abgestochene Schlacke enthält nur sehr geringe Mengen von Eisenoxydul.

Es ist das Verdienst von F. Wüst, erkannt zu haben, daß die Oxydation des Eisens mit dem O_2 - und CO_2 -haltigen Raum vor den Formen wächst und daß dieser Raum mit der Vorwärmung des Windes abnimmt und daher auch die Oxydation des Eisens. Diese Vorstellung soll durch die Fig. 11 und 12 erläutert werden. Im inneren Flammen.



Fig. 11. (Kalter Wind)

Fig. 12. (Warmer Wind)

kegel befindet sich die sauerstoffhaltige Luft, im äußeren Kegel außer Kohlenoxyd noch Kohlendioxyd, und im Mittelraum des Ofens neben Stickstoff nur Kohlenoxyd. Fig. 11 bezieht sich auf das Einblasen von kaltem, Fig. 12 auf das Einblasen von heißem Wind. Die Verteilung dieser Räume über den Querschnitt des Ofens, entsprechend Fig. 11, zeigt Fig. 13. Die Räume, in denen zwischen den Koksstücken freier Sauerstoff vorhanden ist, sind schraffiert. Der Raum, in dem zwischen den Koksstücken neben Kohlenoxyd auch Kohlendioxyd vorhanden ist, ist punktiert. Im mittleren Raum sind die Koksstücke nur von Stickstoff und Kohlenoxyd umströmt.

Man kann die Grenze zwischen dem schraffierten Raum I und dem punktierten II und die zwischen dem punktierten II und dem Innenraum III als Mäntel von Flammenkegeln betrachten, die sich zwischen den Koksteilen befinden, und entsprechend die Erfahrungen über die Abhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit von der Temperatur der vorerhitzten Gasgemische auf die Flammenzone im Hochofen übertragen. Wie mit wachsender Vorwärmtemperatur der brennbaren Gase beide Flammenkegel und damit auch der Flammenraum sich verkleinern, so verkleinern sich auch in der Formebene die

Zonen *I* und *II* zugunsten der Zone *III*. Damit wächst auch die Temperatur der Zone *II*.

Aus den Bestimmungen der Höhen der inneren Flammenkegel von Kohlenoxyd-Luftgemischen in Abhängigkeit von ihrer Vorwärmtemperatur läßt sich die prozentuale Vergrößerung des Querschnitts des sauerstoff- und kohlendioxydfreien Raumes in der Formebene mit zunehmender Vorwärmtemperatur berechnen. Bei gleichen aus dem Brenner strömenden Kohlenoxyd-Luftmengen und bei gleichen durch die Formen eingeblasenen Windmengen sollten sich verhalten die Kegelhöhen h_{t_1} und h_{t_2} bei verschiedenen Vorwärmtemperaturen t_1 und t_2 wie die Reichweiten H_{t_1} und H_{t_2} der sauerstoffhaltigen Schicht vor den Formrüsseln bei Vorwärmung des Windes auf die Temperaturen t_1 und t_2 . Wenn bei einem Brenner mit dem Durchmesser von 0,6 cm $h_{t_1} = 1,16$ cm ist, so ergeben sich für die Temperaturen t die gemessenen Längen der Innenkegel, die in der Tabelle 4 angegeben

sind. Hieraus ergeben sich die Verhältnisse $\frac{h_{t_1} - h_{t_2}}{h_{t_1}}$.

Tabelle 4

| t | 18° | 100° | 200° | 300° | 400° | 500° | 600° | 700° |
|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| h cm | 1,16 | 1,00 | 0,83 | 0,70 | 0,57 | 0,53 | 0,45 | 0,37 |
| $\frac{h_{t_1} - h_{t_2}}{h_{t_1}}$ | 0,16 | 0,28 | 0,40 | 0,51 | 0,54 | 0,61 | 0,68 | |

Da diese gleich sein sollen den Verhältnissen $\frac{H_{t_1} - H_{t_2}}{H_{t_1}}$ und diese

gleich den Bruchteilen des bei t_1 mehr als bei t_2 wiedereoxydierten Eisens, so sollten diese Verhältnisse $\frac{h_{t_1} - h_{t_2}}{h_{t_1}}$

proportional sein den ersparten Koksmengen. Diese Rechnung setzt voraus, daß der sauerstoff- und kohlendioxydfreie Raum im Hochofen die Gestalt eines Kreiszylinders hat. Diese Annahme kann aber nur in erster Annäherung zutreffen, denn erstens wird der Querschnitt dieses Raumes in der Formebene nicht kreisförmig sein, sondern eher die Gestalt des Querschnitts *III* in Fig. 13, und zweitens wird der Raum nicht einem Zylinder über jenem

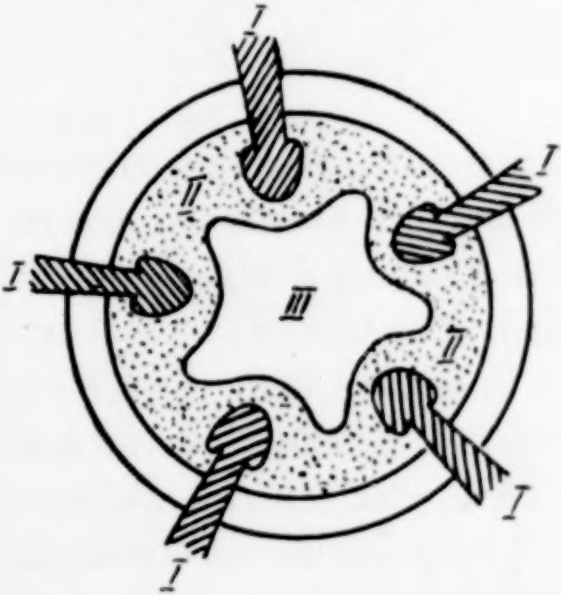


Fig. 13. Die Verteilung der Gaszusammensetzung in der Formebene (nach F. Wüst)

I Zone des freien O₂ II Zone des CO₂ III Zone des CO

Querschnitt gleichen. Es werden also die Strömungsbedingungen des eingeblasenen Windes und die Neigung der Formrüssel zur Formebene einen nicht unerheblichen Einfluß auf die ersparte Koks-
menge haben können.

**Die Strömungsgeschwindigkeit beim Abblasen einer Schwefelwasserstoff-Flamme
in ihrer Beziehung zur Verbrennungsgeschwindigkeit**

Läßt man aus einem zylinderförmigen Rohr Schwefelwasserstoff mit mäßiger Geschwindigkeit ausströmen und entzündet ihn, so bildet sich eine Flamme, deren Längsschnitt Fig. 14a wiedergibt. Der leuchtend blaue Verbrennungsraum *a* ist durch eine innere und äußere

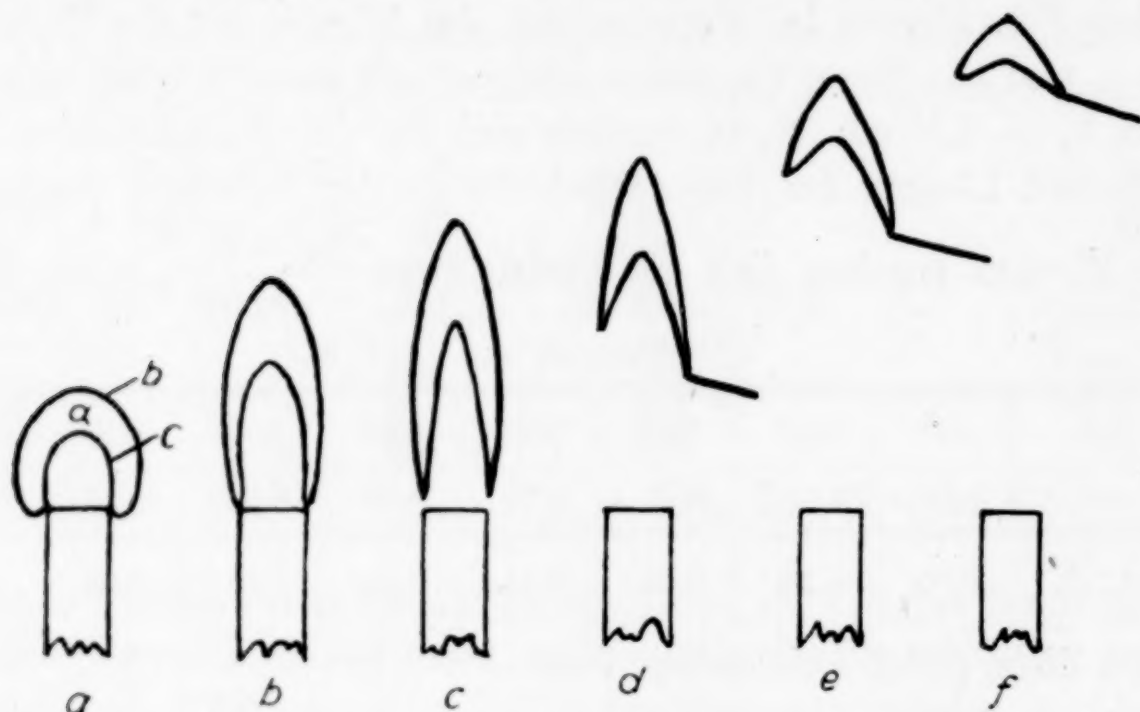


Fig. 14

Rotationsfläche *b* und *c* deutlich begrenzt. Die Fläche des Innenkegels ist dadurch bestimmt, daß in ihren Punkten der Sauerstoff der Luft von dem mit der Luft sich mischenden brennbaren Gase verbraucht wird. Der untere, wulstartig um das Rohr fassende Teil der Flamme ist besonders hell. Steigert man die Geschwindigkeit des Schwefelwasserstoffstromes, so wird die Flamme länger und der untere Wulst wird dünner (Fig. *b*). Bei noch etwas größerer Strömungsgeschwindigkeit hebt sich die untere Flammengrenze über das Brennerende (Fig. *c*). Bei weiterer sehr geringer Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit entfernt sich die Flamme noch weiter vom Brenner und erlischt in 1—2 cm Entfernung, wenn das Mischungsverhältnis nicht mehr innerhalb der Entzündungsgrenzen liegt. Hält man in die Flamme einen Platindraht oder ein dünnes Glasstäbchen und steigert dann die Ausströmungsgeschwindigkeit, so kann man die Flamme auch in größerer Entfernung als 1—2 cm über der Brenneröffnung festhalten. Die

Temperatur des Stäbchens muß hinreichen, um das Gemisch auf seine Entzündungstemperatur zu bringen. Bei einem Düsenquerschnitt bis zu $0,5 \text{ mm}^2$ genügt schon ein Überdruck von $0,5 \text{ mm}$ Wasser, um die Flammenlage von Fig. 1e auf 1f zu heben. Bei größerem Düsenquerschnitt kann man durch Vergrößerung der Strömungsgeschwindigkeit die Flamme vom Brenner abheben und durch Verkleinerung wieder auf den Brenner bringen, die Flamme also hin und her springen lassen.

Man hat zwei Strömungsgeschwindigkeiten zu unterscheiden, die Strömungsgeschwindigkeit v in cm/Sek. durch den inneren Kegelmantel und die Strömungsgeschwindigkeit c in cm/Sek. durch das Ende des Brennerrohres. Zur Bestimmung der Geschwindigkeit v wurden für verschiedene Flammengrößen für einen Brenner, der aus einem etwa 10 cm langen, zylindrischen Glasrohr von $1,67 \text{ mm}$ innerem Durchmesser bestand, die Kegellängsschnitte ausgemessen und aus ihnen die Oberflächen der inneren Kegel berechnet. In der folgenden Tabelle 5 und in Fig. 15 sind für eine Reihe von Drucken die v - und c -Werte für diesen Brenner wiedergegeben.

Tabelle 5

| Druck mm H ₂ O | 3,5 | 8,2 | 13,0 | 18,5 | 21,5 | 26,8 | 30,0 | 31,5 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|
| c cm/Sek. | 105,7 | 241,5 | 317,0 | 395,2 | 445,5 | 520,5 | 542,0 | 565,0 |
| v cm/Sek. | 1,62 | 1,55 | 1,40 | 1,27 | 1,24 | 1,21 | 1,18 | ausgeblasen |
| $\frac{c}{P \cdot \sqrt{v^3}}$ | 14,7 | 14,9 | 14,7 | 14,9 | 14,8 | 14,6 | 14,2 | |

Die Strömungsgeschwindigkeit durch das Brennerende c , ist natürlich sehr viel größer als die Strömungsgeschwindigkeit v durch den Kegelmantel, wie aus Fig. 15 zu sehen ist, weil der Querschnitt des Brennerendes sehr viel kleiner ist als der Kegelmantel. Mit wachsendem Druck nimmt die Strömungsgeschwindigkeit c zu und die Strömungsgeschwindigkeit v nimmt zuerst ab und nähert sich dann einem konstanten Wert.

Die Verhältnisse liegen hier ganz anders als bei der Flamme eines Gemisches von Luft und brennbarem Gas. In diesem Falle findet man für verschiedene Ausströmungsgeschwindigkeiten c aus der Brenner-

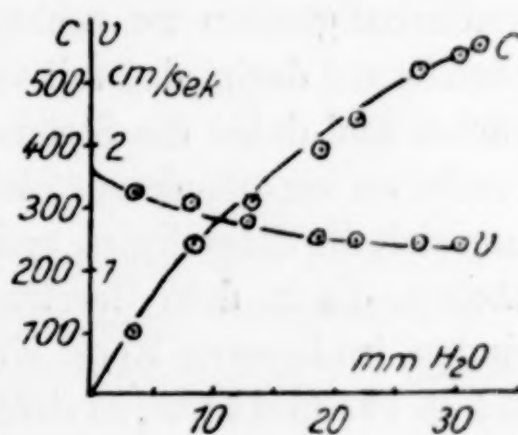


Fig. 15

öffnung dieselben Strömungsgeschwindigkeiten v . Diese Strömungsgeschwindigkeiten sind daher gleich den Verbrennungsgeschwindigkeiten. In der Flamme eines brennbaren Gases, bei dem die Mischung mit der Luft nur an der äußeren Flammengrenze vor sich geht, nimmt aber die Strömungsgeschwindigkeit v mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit c ganz merklich ab, und es entsteht die Frage, welcher der gefundenen v -Werte gleich der Verbrennungsgeschwindigkeit zu setzen ist. Steht nun die Strömungsgeschwindigkeit c , vor allem die Strömungsgeschwindigkeit c_a beim Abblasen der Flamme in einer einfachen Beziehung zur Verbrennungsgeschwindigkeit, so hat man in der Bestimmung des c_a -Wertes eine bequeme Methode zur Bestimmung von Verbrennungsgeschwindigkeiten.

Im folgenden wird gezeigt werden, daß die v -Werte, welche gleich der Verbrennungsgeschwindigkeit sind, bei kleinen Ausströmungs-

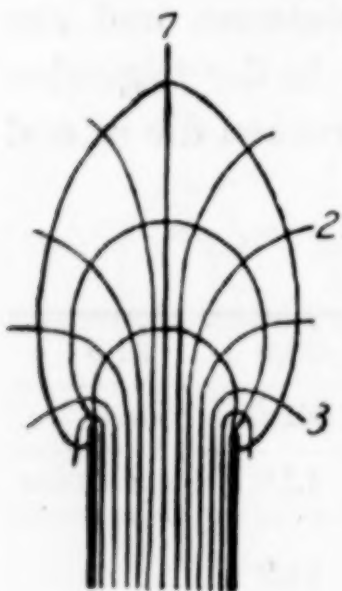


Fig. 16b



Fig. 16a

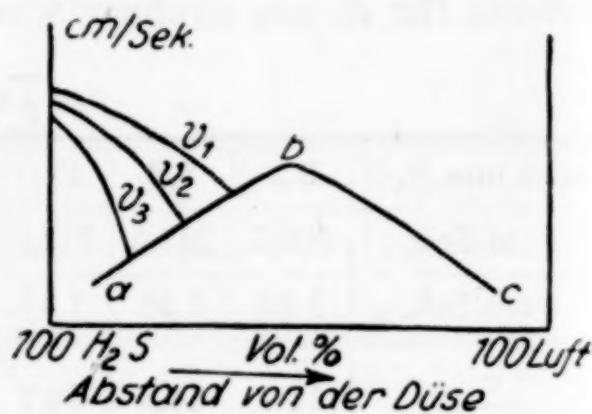


Fig. 17

geschwindigkeiten zu suchen sind. Die Abnahme der v -Werte hat ihren Grund darin, daß mit wachsenden c -Werten die Größe der Flamme wächst und dabei die Strömungsgeschwindigkeiten im inneren Kegelmantel an verschiedenen Stellen desselben verschieden werden. Stellt man sich die Stromlinien und die zu ihnen senkrechtstehenden Niveaulinien, die in dem Gasstrahl Punkte gleicher Geschwindigkeit verbinden, im inneren Kegel einer kleinen und einer großen Flamme wie in Fig. 16a und b vor, so sieht man, daß die Abnahme der Geschwindigkeit, angezeigt durch die Abstände der Niveaulinien, am unteren Teil des Innenkegels der großen Flamme größer ist als in dem oberen Teil. Den verschiedenen Geschwindigkeiten des Gasstromes an verschiedenen Stellen des Innenkegels werden auch verschiedene Mischungsverhältnisse des brennbaren Gases mit der Luft entsprechen und damit auch verschiedene Verbrennungsgeschwindigkeiten. In Fig. 17

stellt die Kurve $a b c$ die Änderung der Verbrennungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis beider Gase dar. Die Kurven $v_1—v_3$ geben für drei verschiedene Stromlinien (vgl. Fig. 16b) die Strömungsgeschwindigkeiten im Kegelmantel an. Die Schnittpunkte der Kurven $v_1—v_3$ mit der Kurve $a b c$, in denen Strömungsgeschwindigkeit und Verbrennungsgeschwindigkeit gleich sind, geben die Grenze des inneren Kegels an, die, wie ersichtlich, bei verschiedenen Verbrennungsgeschwindigkeiten liegt. Man erhält also für Flammen von der Form wie in Fig. 16b als v -Werte nur Mittelwerte, die, wie die Messungen bestätigen, je nach der Flammengröße verschieden tief unter der maximalen Verbrennungsgeschwindigkeit liegen. Bei kleinen Flammen ist aber der Abstand je zweier Niveauflächen in allen Richtungen fast konstant, so daß die v -Werte gleich einer an allen Teilen des Kegels fast gleichen Verbrennungsgeschwindigkeit sind, die der maximalen Verbrennungsgeschwindigkeit sehr nahe kommen wird.

Das Abblasen der Flamme erfolgt, wie aus Tabelle 5 zu ersehen ist, bei einer Steigerung von c um nur 4,2%. Im Gebiet der Strömungsgeschwindigkeit c von 540—565 cm/Sek. ist die Geschwindigkeit v fast unabhängig von c , also ist bei dem c -Wert, bei dem das Abblasen der Flamme erfolgt, $v_a = 11,6$ cm/Sek. Bezeichnet man mit v_0 den v -Wert beim Drucke Null, so hat man, um die Verbrennungsgeschwindigkeit zu erhalten, den v_a -Wert mit v_0/v_a zu multiplizieren:

$$v_a \frac{v_0}{v_a} = \text{Verbrennungsgeschwindigkeit in cm/Sek.}$$

Auch auf folgendem Wege kann man zur Bestimmung der Verbrennungsgeschwindigkeit aus der Strömungsgeschwindigkeit c kommen. Wie aus Tabelle 5 ersichtlich ist, gilt für eine bestimmte Düse die empirische Beziehung:

$$\frac{c}{p \cdot \sqrt{v^3}} = K$$

Es läßt sich also, wenn für das betr. Gas und den Brenner die Konstante K bekannt ist, aus der Strömungsgeschwindigkeit c und dem Druck p die mittlere Verbrennungsgeschwindigkeit im Kegelmantel berechnen.

Die Strömungsgeschwindigkeit c_a beim Abblasen einer Schwefelwasserstoff-Flamme in Abhängigkeit von der Brenneröffnung

Die Strömungsgeschwindigkeit c_a am Brennerende, bei der die Flamme abfliegt, hängt in großem Maße von der Form und dem Querschnitt der Brenneröffnung ab, weil von diesen Variablen die Mischung

des brennbaren Gases mit der Luft bedingt wird. Die Brennerrohre, mit denen die Messungen ausgeführt wurden, waren aus Glasrohren von 0,57 cm Durchmesser und 0,98 mm Wanddicke durch Ausziehen hergestellt. Die verjüngten Teile der Glasrohre betrugen 10 cm und waren möglichst zylindrisch gehalten. Wenn dieser Teil des Brennerrohres verkürzt wird, so verkürzt und verdickt sich die Flamme. Die Ausströmungsgeschwindigkeit, bei der die Flamme abgeblasen wird, wächst stark an, und es kann, wenn die Länge des dünnen Rohres auf

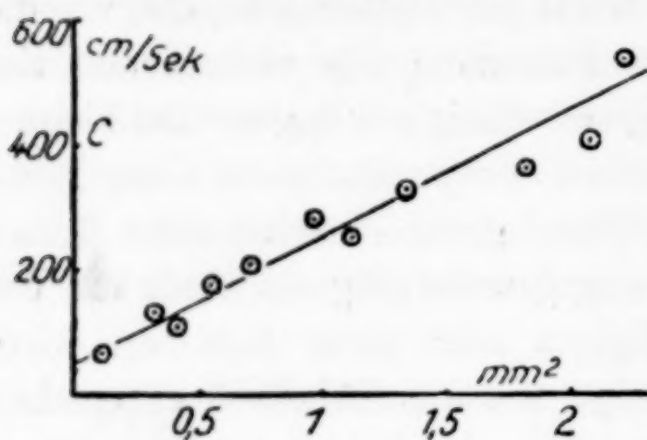


Fig. 18

Null zusammenschrumpft, das Zehnfache der Ausströmungsgeschwindigkeit bei dem 10 cm langen Rohre erreicht werden. In Fig. 18 sind die Resultate dieser Messungen angegeben. Die Strömungsgeschwindigkeit c , bei der die Schwefelwasserstoffflamme abgeblasen wird, wächst linear mit dem Querschnitt des

Brenners an, aber, wie erwähnt, nur wenn derselbe die Form eines zylindrischen Rohres von 10 cm Länge hat. Die Abweichungen der Messungen untereinander sind nicht unbeträchtlich, können aber auf Abweichungen von der genauen zylindrischen Gestalt des Brennerrohres zurückgeführt werden.

**Die Strömungsgeschwindigkeiten c_a ,
bei denen die Schwefelwasserstoff-Flamme abgeblasen wird, in Abhängigkeit
von der Temperatur des Schwefelwasserstoffs**

Mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit c_a durch die Brenneröffnung, bei der die Flamme abgeblasen wird, nimmt die mittlere Verbrennungsgeschwindigkeit zu. Daher ist zu erwarten, daß mit wachsender Vorwärmtemperatur c_a zunehmen wird, daß also die Verbrennungsgeschwindigkeit mit der Vorwärmtemperatur zunehmen wird.

Um den Schwefelwasserstoff auf verschiedene Temperaturen vorzuwärmen, ließ man ihn durch ein etwa 40 cm langes Rohr aus schwer schmelzbarem Glas strömen, welches in einem Widerstandsofen auf eine bestimmte Temperatur erhitzt werden konnte. Um sicher zu sein, daß das Gas wirklich die Ofentemperatur angenommen hat, wurde das Glasrohr mit Tonscherben gefüllt. Das Rohr selbst war an seinem oberen Ende zu einer Düse ausgezogen, die nur 1 mm aus

der Packung des Ofens herausragte. Die Temperatur des vorgewärmten Schwefelwasserstoffs wurde mit einem Thermoelement gemessen, dessen Lötstelle in der Nähe der Düse dicht am Glase in dem zur Wärmeisolierung dienenden Asbest eingepackt und daher vor der Strahlung der Flamme geschützt war. Gemessen wurden die Strömungsgeschwindigkeiten c_a durch die Düse, bei denen die Flamme abgeblasen wurde. Aus dem während einer bestimmten Zeit abgeströmten Gasvolumen, dessen Temperatur 18° betrug, wurde die Strömungsgeschwindigkeit des vorgewärmten Gases berechnet. Man ersieht aus Fig. 19, Kurve 1 und 2, daß mit wachsender Vorwärmtemperatur des Schwefelwasserstoffs die Geschwindigkeit c_a , bei der die Flamme ab-

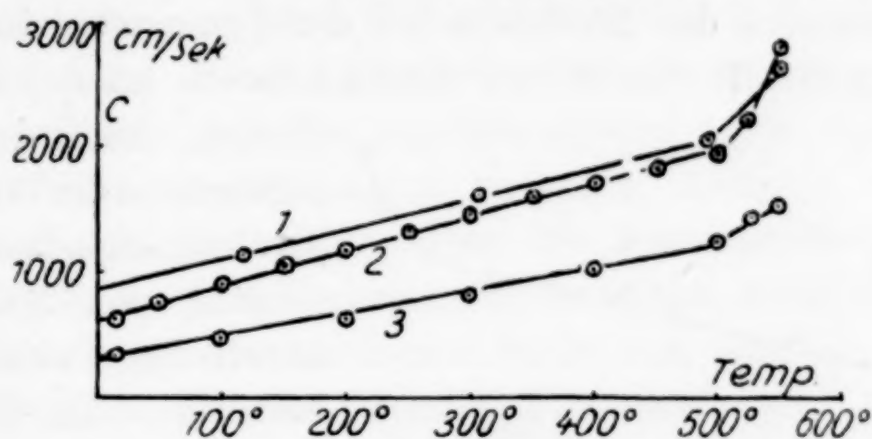


Fig. 19

Düse 1: $\phi = 0,159 \text{ cm}^2$ Düse 2: $\phi = 0,430 \text{ cm}^2$ Düse 3: $\phi = 0,125 \text{ cm}^2$

geblasen wird, von 18° bis 500° linear mit der Temperatur auf den 2,2 bis 3,2fachen Wert anwächst und daß sie von 500° an schneller zu wachsen beginnt. Bei 475° verfärbt sich die blaue Schwefelwasserstoffflamme durch Aufnahme von Natrium- und Kaliumdampf aus der Glasdüse. Da etwas oberhalb dieser Temperatur die Verbrennungsgeschwindigkeit schneller mit der Temperatur zuzunehmen beginnt, so schien es nicht unmöglich, daß diese Zunahme durch geringe Spuren von Natrium- und Kaliumdampf bedingt ist. Um dies zu prüfen, wurde einmal Chlornatrium, dann Chlorkalium in das Glasrohr hineingetan und dann die Messung ausgeführt. Da aber, obwohl die Flamme schon bei 375° Kalium deutlich und Natrium sehr intensiv anzeigt, ebenfalls bei 500° erst eine Änderung der Zunahme der Verbrennungsgeschwindigkeit auftritt, ist eine Beeinflussung der Verbrennungsgeschwindigkeit des Schwefelwasserstoffs durch NaCl- und KCl-Dampf ausgeschlossen. Die Kurve 3 in Fig. 19 gibt die Ergebnisse für Zusatz von Chlorkalium wieder.

Auf die Dissoziation des Schwefelwasserstoffs in Wasserstoff und Schwefeldampf kann die schnellere Zunahme der Verbrennungs-

geschwindigkeit mit wachsender Temperatur bei 500° nicht zurückgeführt werden, denn der Dissoziationsdruck des Schwefelwasserstoffs wächst auf einer monoton verlaufenden Kurve, auf der sich kein Knick findet.

Um das Resultat, daß die Verbrennungsgeschwindigkeit des Schwefelwasserstoffs mit zunehmender Temperatur desselben wächst, zu prüfen, wurden bei unveränderter Strömungsgeschwindigkeit c durch die Düse der Innenkegel der Flamme des auf verschiedene Temperaturen vorgewärmten Schwefelwasserstoffs gemessen und die Strömungsgeschwindigkeiten v durch den Kegelmantel abgeleitet. Nach dieser Bestimmung nimmt die Verbrennungsgeschwindigkeit von 18° bis 500° um das 3,6fache zu, während sie nach der Bestimmung von c_a im Moment des Abblasens bei der Temperatursteigerung des Schwefelwasserstoffs von 18° auf 500° höchstens um das 3,2fache zu-

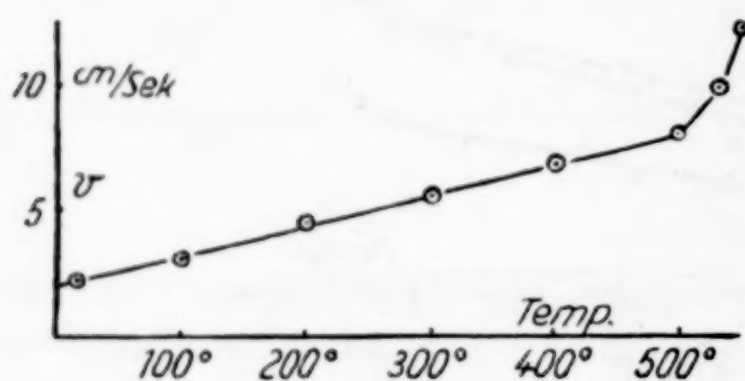


Fig. 20. Düse: $\Phi = 0,518 \text{ cm}^2$

nimmt. Auch das schnellere Anwachsen der Verbrennungsgeschwindigkeit mit der Temperatur von 500° an wird durch das zweite Verfahren bestätigt. In Fig. 20 sind diese Messungen wiedergegeben. Mit wachsender Temperatur des Schwefelwasser-

stoffs verkleinert sich bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit durch die Düse der Kegelmantel und daher nimmt mit wachsender Temperatur auch die Strömungsgeschwindigkeit v zu.

Beim 520°, also bei der Temperatur, bei der der Anstieg der Verbrennungsgeschwindigkeit erfolgt, beginnen alle festen Stoffe anzuleuchten.

Die Verbrennungsgeschwindigkeiten brennbarer Dämpfe

Bei hinreichender Strömungsgeschwindigkeit hebt sich die Flamme eines brennbaren Dampfes von seinem Brenner ab und erlischt. Da die Strömungsgeschwindigkeit angenähert proportional dem Druck ist und die Verbrennungsgeschwindigkeit nahezu proportional ist der Strömungsgeschwindigkeit, bei welcher die Flamme des brennbaren Dampfes von der Brenneröffnung abgehoben wird, so ergibt sich hieraus ein einfaches Verfahren, die Verbrennungsgeschwindigkeiten verschiedener Dämpfe miteinander zu vergleichen. Die Verbrennungsgeschwindigkeit eines Dampfes ist um so größer, je größer der Druck ist, unter dem der Dampfstrahl seine Flamme vom Brenner abhebt. Zur Ausführung solcher Bestimmungen wurde die dampfentwickelnde Flüssigkeit in ein Kölbchen gebracht, durch dessen Stopfen ein kleines

Brennerrohr (eine Eisenkapillare von einem inneren Durchmesser von 0,1 cm) und ein Manometer geführt war (Fig. 21). Die Flüssigkeit wurde durch einen Bunsenbrenner im Sieden erhalten, der Dampfstrahl entzündet und die Flamme des Brenners langsam so weit vergrößert, bis die Flamme sich von ihrer Brenneröffnung abhob. In diesem Moment wurde der Druck am Manometer abgelesen. Dieser Druck läßt sich auf mindestens ± 1 mm Wasser genau ablesen.



Fig. 21

Bei gleichen Drucken ist die Flammengröße verschiedener Dämpfe sehr verschieden. In Fig. 22 ist die Flamme 1 die von Methylalkoholdampf und 2 die von Heptan. Beide Dämpfe strömten unter 2 cm Wasserdruck aus der Brenneröffnung. Die pro Zeiteinheit ausströmenden Volumen beider Dämpfe sind einander gleich, aber die Sauerstoffmengen, welche gleiche Volumen zu ihrer Verbrennung brauchen, wachsen bei Kohlenwasserstoffen in einer homologen Reihe mit dem Molekulargewicht. Im leuchtenden Flammenkegel vollzieht sich die Mischung der Dämpfe und der Luft. Daher sollte der Raum dieser Kegel für die Glieder einer homologen Reihe mit wachsendem Molekulargewicht zunehmen. Für einige Dämpfe wurden die Flammenhöhen bei gleichen Strömungsdrucken gemessen. In der Tabelle 6 sind diese Flammenhöhen für einige Dämpfe angegeben und unter diesen die Luftvolumen v , welche zur vollständigen Verbrennung von einem Volumen des Dampfes notwendig sind. Da das Volumen des leuchtenden Flammenkegels schneller anwächst als die Höhen der Flammen, so nehmen mit wachsender Flammenhöhe die Quotienten h/v in der folgenden Tabelle ab:



Fig. 22

Bei Amylalkohol, Amylen und Benzol sollten die Flammenhöhen dieselben sein, da je ein Volumen dieser Dämpfe gleiche Mengen von Luft zur vollständigen Verbrennung braucht. Die Flammenhöhen von Amylen- und Benzoldampf sind aber kleiner als die des Amylalkohols, weil in ihnen die Verbrennung nicht eine vollständige ist. Ein Teil des Kohlenstoffs verläßt an der Spitze die Flamme als Ruß.

Tabelle 6

| Dampf: | CH ₃ OH | C ₂ H ₅ OH | C ₃ H ₇ OH | C ₄ H ₉ OH | C ₅ H ₁₁ OH | C ₅ H ₁₀ | C ₆ H ₆ | C ₆ H ₅ CH ₃ | C ₇ H ₈ |
|--|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---|-------------------------------|
| <i>h</i> in cm bei 2 cm H ₂ O-Druck | 12 | 17 | 21 | 24 | 27 | 25 | 25 | 27 | 28 |
| <i>v</i> | 7,5 | 15 | 22,5 | 30 | 37,5 | 37,5 | 37,5 | 45 | 45 |
| $\frac{h}{v}$ | 1,6 | 1,1 | 0,9 | 0,8 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,6 | 0,5 |

Die Drucke, bei denen die Flammen der Dämpfe der einwertigen Alkohole vom Brenner abgehoben werden, wachsen vom Äthylalkohol an, wie aus der folgenden Tabelle 7 zu ersehen ist, mit wachsendem

Tabelle 7

| Stoff | Druck in cm Wasser | Siede- punkt | Mol.- Gew. | % - Gehalt an | | |
|---|--------------------------|-----------------|---------------|---------------|------|--------------------------------|
| | | | | C | H | O |
| Methylalkohol CH ₃ OH . . | 2,3 | 67 | 32 | 37,5 | 12,5 | 50,0 |
| Äthylalkohol C ₂ H ₅ OH . . | 1,9 | 78 | 46 | 52,2 | 13,0 | 34,8 |
| Propylalkohol C ₃ H ₇ OH . . | 3,9 | 97 | 60 | 60,0 | 13,3 | 26,7 |
| Butylalkohol C ₄ H ₉ OH . . | 4,4 | 117 | 74 | 64,9 | 13,5 | 21,6 |
| Amylalkohol C ₅ H ₁₁ OH . . | 6,5 | 137 | 88 | 68,2 | 13,6 | 18,2 |
| Essigsäure CH ₃ COOH . . | 0,5 | 118 | 60 | 40,0 | 6,7 | 53,3 |
| Propionsäure C ₂ H ₅ COOH . | 0,9 | 141 | 74 | 48,7 | 8,1 | 43,2 |
| Buttersäure C ₃ H ₇ COOH . | 1,0 | 162 | 88 | 54,5 | 9,1 | 36,4 |
| Valeriansäure C ₄ H ₉ COOH | 1,0 | 177 | 102 | 58,8 | 9,8 | 31,4 |
| Acetaldehyd CH ₃ CHO . . | 5,5 | 20 | 44 | 54,5 | 9,1 | 36,4 |
| Paraldehyd (CH ₃ CHO) ₃ . | 5,5 | 124 | 132 | 54,5 | 9,1 | 36,4 |
| Amylen C ₅ H ₁₀ | 20,4 | 36 | 70 | 85,7 | 14,3 | — |
| Heptan C ₇ H ₁₆ | 31,4 | 98 | 100 | 84,0 | 16,0 | — |
| Benzol C ₆ H ₆ | 20,4 | 80 | 78 | 92,3 | 7,7 | — |
| Toluol C ₆ H ₅ CH ₃ | 23,2 | 111 | 92 | 91,3 | 8,7 | — |
| p-Xylol C ₆ H ₄ C ₂ H ₅ | 17,7 | 140 | 106 | 90,6 | 9,4 | — |
| Naphthalin C ₁₀ H ₈ | 10,9 | 218 | 128 | 93,7 | 6,3 | — |
| Terpentin C ₁₀ H ₁₆ | 51,4 | 158 | 136 | 88,2 | 11,8 | — |
| Benzoessäure C ₆ H ₅ COOH . | 4,5 | 249 | 122 | 68,9 | 4,9 | — |
| Chlorbenzol C ₆ H ₅ Cl . . . | 0,5 | 132 | 112 | 64,0 | 4,4 | $\frac{\%}{\text{Cl}}$ 31,6 |

Molekulargewicht des Alkohols und damit auch die Verbrennungsgeschwindigkeiten. Dieses Anwachsen wäre verständlich, wenn zuerst Spaltstücke entstehen würden, deren Zahl mit wachsendem Kohlenstoffgehalt des Alkohols zunimmt. Dann würde der die Verbrennungsgeschwindigkeit verringernde Wasserdampfgehalt pro Volumeneinheit des brennbaren Gases mit wachsendem Kohlenstoffgehalt des Alkohols abnehmen und damit würde die Verbrennungsgeschwindigkeit wachsen. In der Reihe der Monocarbonsäuren ist dieses Anwachsen von Essig-

säure zur Valeriansäure nur sehr gering. Wie zu erwarten, ist die Verbrennungsgeschwindigkeit zweier isomerer Dämpfe, wie Acetaldehyd und Paraldehyd dieselbe. Die Dämpfe der Kohlenwasserstoffe, die bei der primären Spaltung keinen ihrer Verbrennungsgeschwindigkeit hindernden Wasserdampf oder Kohlendioxyd geben, zeichnen sich durch besonders hohe Verbrennungsgeschwindigkeiten aus. Besonders groß ist die Verbrennungsgeschwindigkeit von Terpentindampf. Die von Naphthalin- und Xyloldampf wird zu niedrig gefunden, weil an der Brenneröffnung sich die Dämpfe dieser beiden Stoffe kondensieren und dadurch die Brenneröffnung verkleinern, wodurch die Strömungsgeschwindigkeit vergrößert wird und ein zu kleiner Druck beim Abheben der Flamme von der Brenneröffnung beobachtet wird. Bei Anthracen ist diese Kondensation so stark, daß man überhaupt keine stationäre Flamme mehr erhält. Der Dampf der Benzoesäure hat, wie zu erwarten, eine erheblich größere Verbrennungsgeschwindigkeit als die der aliphatischen Monocarbonsäuren, weil der Sauerstoffgehalt sehr viel geringer ist als der jener. Von den untersuchten Chloriden: Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylenchlorid, Tetrachloräthylen und Chlorbenzol brennt mit stationärer Flamme nur das Chlorbenzol. Der Druck, bei dem die Flamme des Chlorbenzoldampfes vom Brenner abgehoben wird, beträgt nur 0,5 cm, weil der in primärer Reaktion entstehende Chlorwasserstoff die Verbrennungsgeschwindigkeit stark herabdrückt.

Wenn der Sauerstoffgehalt eines Dampfes über 54% steigt und der Wasserstoffgehalt eines Dampfes unter 6% sinkt, so bildet sich bei einem Druck bis herab zu 0,3 cm keine Flamme. Bringt man an den Strahl eines solchen Dampfes eine kleine, nicht leuchtende Bunsenflamme, so kann mit ihr eine Flamme erzeugt werden, solange sich die Bunsenflamme im Dampfstrahl befindet. Die Stoffe, für die festgestellt wurde, daß ihre Dämpfe keine stationäre Flamme bildeten, sind folgende: Ameisensäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Milchsäure und Äpfelsäure.

Göttingen, *Physikalisch-chemisches Institut.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juli 1930

Indium I

Nachweis und Abschätzung des Indiums durch das Bogenspektrum¹⁾

VON JACOB PAPISH UND DONALD A. HOLT²⁾

Allgemeines

Der Frequenzbereich, den die Spektren der chemischen Elemente umfassen, ist außerordentlich weit; für analytische Arbeiten ist jedoch am besten geeignet das Gebiet, welches man als „optisches Spektrum“ bezeichnet. Dieses Gebiet liegt ungefähr zwischen λ 2100 und 8000 Å und umfaßt den sichtbaren Teil und die gewöhnlichen ultravioletten Teile des Spektrums. Da viele chemische Elemente primäre Serienlinien außerhalb des angegebenen Gebietes besitzen, so war zu erwarten, daß diese Gebiete für den Chemiker außerordentlich nützlich sein könnten, wenn nicht die Schwierigkeiten bei der Wahl eines geeigneten Apparates zu überwinden wären. Man muß im Auge behalten, daß Prismeninstrumente den Gitterinstrumenten für analytische Zwecke weitaus vorzuziehen sind, weil ein Gitter die Strahlungsenergie in eine Vielheit von Spektren verwandelt und so die Intensität eines gegebenen Spektrums herabsetzt. Die Bedeutung dieser Tatsache wird ganz augenscheinlich, wenn man dazu genötigt ist, schwache Linien, die durch Spuren von Stoffen hervorgerufen werden, aufzusuchen. Diese Linien können mit Hilfe eines Prismenspektrometers aufgefunden werden, aber sie sind nicht erkennbar, wenn ein Gitter zur Dispersion benutzt wird. Aber selbst ein Prismeninstrument hat sehr ernsthafte Nachteile: weil die Dispersion des Prismas sich mit der Frequenz des Lichtes ändert, liegen Spektrallinien von langer Wellenlänge so nahe beieinander, daß es sehr schwierig ist, sie zu erkennen. Wenngleich der Abstand der Linien durch Instrumente mit mehreren Prismen

¹⁾ Diese Mitteilung ist ein Teil der „Thesis“, die DONALD A. HOLT der „Graduate School of Cornell University“ zur Erlangung des Grades eines Doktors der Philosophie eingereicht hat.

²⁾ Aus dem englischen Manuskript übersetzt von J. KOPPEL, Berlin.

vergrößert werden kann, so tritt hierbei doch eine Abnahme der Transparenz ein, so daß man schwache Linien, die durch Spuren hervorgerufen werden, nicht mehr beobachtet. Weiterhin nimmt die Transparenz der Prismenmaterialien erheblich ab, wenn man in das Schumann-Gebiet kommt, und in gewissen Lagen sind die Prismen für Licht von kurzer Wellenlänge vollständig undurchsichtig, so daß die Verwendung von Prismen beschränkt bleibt auf das optische Spektralgebiet.

Bei der vorliegenden Untersuchung wurde das Spektrum im Lichtbogen erzeugt. Das Verfahren ist früher¹⁾ beschrieben worden; es soll hier in etwas veränderter Form der Vollständigkeit wegen beschrieben werden.

Die große Mehrzahl der Metalle und einige Nichtmetalle haben im optischen Spektralbereich „persistente“ Linien. Die Bogen-spektren sind in der Regel stark, und dies macht sie besonders geeignet zur spektrographischen Beobachtung. Wenn der zu analysierende Stoff ein guter Leiter der Elektrizität ist, etwa ein Metall oder eine Legierung, und wenn er in Form eines Drahtes oder Stabes vorliegt, so kann er unmittelbar als Elektrodenmaterial verwendet werden. Aber der Chemiker hat auch mit der Behandlung von Stoffen zu tun, die nicht Leiter sind; selbst wenn Metalle vorliegen, hat er häufig Körner, Pulver, Bohrspäne und Stücke zu verarbeiten, die nicht als Elektroden verwendbar sind, wenigstens nicht in einfacher Weise. In solchen Fällen und auch bei Flüssigkeiten werden Graphitstäbe von geeignetem Durchmesser und geeigneter Länge benutzt, um die spektroskopisch zu prüfenden Stoffe aufzunehmen. Künstlicher Graphit von sehr hohem Reinheitsgrad ist für spektroskopische Arbeiten verfügbar. Wenn man zwischen zwei derartigen Graphitelektroden den elektrischen Bogen zieht, so enthält das Spektrum neben den Linien und Banden des Kohlenstoffs und einiger Kohlenstoffverbindungen auch die Linien einer Anzahl von Verunreinigungen, wie Magnesium, Calcium, Natrium, Lithium, Eisen, Silicium und Bor. Unter sonst gleichen Umständen wird die Zahl und die Stärke dieser Linien von den Mengen der Verunreinigungen abhängen.

Für die Erzeugung des Bogens wurde Gleichstrom benutzt und gewöhnlich die untere Elektrode zur Anode gemacht. Die Anode ist beträchtlich heißer als die Kathode, was man einige Zeit nach Unterbrechung des Bogens beobachten kann; die Anode ist dann

¹⁾ PAPISH, HOLT, Journ. phys. Chem. 32 (1928), 142.

auf eine größere Länge rotglühend und glüht noch einige Zeit, nachdem die Kathode dunkel geworden ist. Wenn die untere Elektrode die Anode bildet und die zu analysierende Substanz enthält, so ist die spektroskopische Prüfung in sehr vielen Fällen sehr viel empfindlicher als in umgekehrter Stromrichtung.

Versuche

Der bei dieser Untersuchung benutzte Apparat bestand aus 2 Quarzspektrographen von A. HILGER, London. Der eine war mit einem Cornu-Prisma (41 mm hoch bei 65 mm Länge der Fläche) versehen und mit Linsen von solcher Größe, daß das Prisma mit Vorteil benutzt werden konnte. Der andere war von LITTROW-Autokollimatortyp mit einem Prisma von 30° (50 mm hoch mit 93 mm Flächenlänge) sowie mit einer geeigneten Linse. Das Cornu-Instrument war in dauernder Bereitschaft, da es den ganzen optischen Bereich bei einer Aufnahme deckte; das Littrow-Instrument dagegen nahm den ganzen Bereich erst bei 3 Aufnahmen auf und erzeugte demnach Spektrogramme von dreifacher Länge. Wie bereits gesagt, wurden beide Spektrographen bei dieser Untersuchung benutzt. Der Vorteil des Littrow-Instrumentes liegt darin, daß es justierbar ist. Das Prisma kann eingestellt werden, daß es für jeden gewünschten Strahl die Minimalablenkung zeigt. Der Vorteil eines längeren Spektrums kann ziemlich weitgehend beim Cornu-Instrument erreicht werden, wenn man zu einer Vergrößerung übergeht: Die Spektrogramme können auf einen Schirm in beträchtlicher Entfernung von der Lichtquelle projiziert werden. Wegen des kleineren optischen Systems und des kürzeren Weges den das Licht durchläuft, läßt das Cornu-Instrument schwaches Licht besser durch als das Littrow-Instrument. Dies bedeutet, daß schwache Linien von spurenweise vorhandenen Elementen sicherer aufzufinden sind, als mit dem ersten. Dies gilt besonders in dem stärker brechbaren Ultraviolettgebiet, wo die Empfindlichkeit der gewöhnlichen photographischen Platte vermindert ist.

Ein Gleichstrom von 110 Volt und 60 Perioden wurde zur Erzeugung des Bogens zwischen Graphitelektroden von 7 mm Durchmesser und 5 cm Länge benutzt. Der Stromverbrauch wurde durch einen Widerstand reguliert und in der Nähe von 600 Watt gehalten.

Die Platten zur Aufnahme der Spektrogramme waren lichthoffrei und orthochromatisch.¹⁾

¹⁾ D. C. Orthoplatten von Eastman Kodak Company, Rochester, N. Y.

Die Aufnahmezeit schwankte zwischen 20 und 30 Sekunden und hing etwas vom Spektralgebiet ab, da längere Exposition erforderlich war für das stärker brechbare Gebiet des Ultravioletten wegen der geringeren Empfindlichkeit der Platten in diesem Gebiet. Entwicklung und Fixierung der Platten wurden in der üblichen Weise ausgeführt; nur kam ein saures Chromalaunbad zur Fixierung in Anwendung.

Frisch gefälltes Indiumhydroxyd, das bei spektrographischer Prüfung nur zu vernachlässigende Spuren von Magnesium, Calcium, Natrium und Silicium enthielt, wurde durch Chlorwasserstoffsäure in das Chlorid übergeführt. Den Indiumgehalt dieser Lösung bestimmte man gravimetrisch und verdünnte sie dann mit Wasser auf 0,1%. Von dieser Standardlösung wurden weitere Lösungen mit 0,1, 0,01, 0,001 und 0,0001 g Indium/100 cm³ hergestellt. Die Bogenentladung ging zwischen den Graphitelektroden einige Augenblicke über; dann unterbrach man sie, um die Elektroden etwas abkühlen zu lassen, und während diese noch warm waren, brachte man eine bestimmte Menge jeder Lösung auf die untere Elektrode. Die Menge betrug 0,1 cm³ und wurde aus einer kalibrierten Kapillarpipette abgemessen. Verschiedene Elektroden und eine besondere photographische Platte wurden für jede Konzentration benutzt; auf jede Platte wurde ein Spektrum des reinen Kohlebogens und vier Spektrogramme des mit Indium beladenen Bogens aufgenommen. Die Mengen Indium, die auf die untere Elektrode gebracht wurden, betrugen 0,1, 0,01, 0,001 und 0,0001 mg. Die bei den verschiedenen Konzentrationen sichtbaren Spektrallinien sind in Tabelle 1 angegeben. Hier sowohl wie in der folgenden bedeutet „d“, daß die fragliche Linie deutlich sichtbar ist, „sch“, daß sie schwach und „ssch“, daß sie sehr schwach ist.

Die „Empfindlichkeit“ einer Spektralreaktion, ausgedrückt durch die Zahl und die Intensität der auffindbaren Linien, hängt von 2 Faktoren ab. Unter sonst gleichen Umständen wird die Empfindlichkeit angenähert eine Funktion der Materialmenge in der Erregungszone bei einer gegebenen Beobachtung sein. Das gleiche gilt für die Intensität der Spektrallinien. Ein Blick auf Tabelle 1 lehrt, daß die Indiumlinien 3256,1 und 3039,3 die empfindlichsten sind und daher sind sie für die Auffindung kleiner Mengen dieses Elementes sehr geeignet. Natürlich sind auch die anderen Linien, falls größere Mengen von Indium vorhanden sind, wertvoll. Von den zwei Linien im sichtbaren Gebiet 4511,3 und 4101,8 liegt die erste innerhalb

Tabelle 1
Persistenz der Bogen-Spektrallinien von Indium

| λ | 0,1 mg | 0,01 mg | 0,001 mg | 0,0001 mg |
|-----------|--------|---------|----------|-----------|
| 4511,3 | d | d | | |
| 4101,8 | d | sch | | |
| 3258,6 | d | d | sch | |
| 3256,1 | d | d | d | sch |
| 3039,3 | d | d | d | sch |
| 2932,6 | d | d | | |
| 2753,9 | d | d | | |
| 2713,9 | d | | | |
| 2710,3 | d | d | | |
| 2601,8 | d | | | |
| 2560,2 | d | sch | | |
| 2522,8 | d | | | |
| 2521,4 | d | | | |
| 2468,0 | d | | | |
| 2460,1 | d | | | |
| 2389,5 | d | | | |
| 2340,2 | ssch | | | |
| 2306,7 | d | d | | |

einer Cyanbande, deren Maximum bei 4514,9 ist; dies stört die Auffindung von Indium ernsthaft, insbesondere wenn kleine Mengen dieses Elementes in Frage kommen. Diese Schwierigkeit läßt sich überwinden durch Anwendung anderer Elektroden als Graphit; bei den Untersuchungen über Gallium¹⁾ war dies Verfahren gleichfalls eingeschlagen worden.

Bestimmung von Indium in einer Probe von Cadmiumoxyd

Unter den verschiedenen chemischen Präparaten, die in diesem Laboratorium aufbewahrt werden, befand sich ein käufliches Cadmiumoxyd, das bei spektrographischer Prüfung einen Indiumgehalt erkennen ließ. Die Quelle dieses Präparates war nicht bekannt; man kann annehmen, daß das Material aus einem Zinkerz stammt, möglicherweise aus Sphalerit. In diesem Spektrogramm waren die in Tabelle 2 unter „käufliches CdO“ angeführten Indiumlinien sichtbar. Um eine Vorstellung von der in dieser Probe enthaltenen Indiummenge zu geben, wurde sie mit 2 Proben von Cadmiumoxyd verglichen, deren Indiumgehalt bekannt war. Dieser Versuch wurde in der folgenden Weise ausgeführt:

0,875 g Cadmium, die sich bei vorhergehender spektrographischer Prüfung als frei von Indium erwiesen hatten, wurden in verdünnter

¹⁾ PAFISH, STILSON, Vorkommen von Gallium in Zinkmineralien. Nicht veröffentlicht.

Salpetersäure gelöst und die Lösung mit 0,001 g Indium in Form einer Indiumnitratlösung bekannten Gehaltes versetzt. Man verdampfte die Mischung trocken und erhitzte den Rückstand in einem Muffelofen, bis die Nitrate in Oxyde übergegangen waren, wobei man eine Verflüchtigung von Cadmiumoxyd verhinderte. Das geglühte Oxyd wurde sorgfältig durchgemischt; sein Indiumgehalt betrug 0,1%. In ähnlicher Weise wurde ein Cadmiumoxyd mit 0,01% hergestellt. Spektrogramme wurden in der geschilderten Weise aufgenommen, indem man je 10 mg dieser 3 Cadmiumoxyde im Bogen verflüchtigte. Die zu beobachtenden Indiumlinien sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Man erkennt, daß das käufliche Cadmiumoxyd dem Präparat mit 0,1% Indium sehr nahesteht, so daß sein Gehalt gleichfalls ungefähr 0,1% betragen mußte.

Tabelle 2
Spektrographischer Vergleich indiumhaltiger Cadmiumoxyde

| Spektrallinien von Indium | Käufliches CdO | CdO mit 0,1% In | CdO mit 0,01% In |
|------------------------------|-------------------|--------------------|---------------------|
| 4511,3 | d | d | d |
| 4101,8 | d | d | sch |
| 3258,6 | sch | sch | ssch |
| 3256,1 | d | d | d |
| 3039,3 | d | d | d |
| 2932,6 | d | sch | |
| 2753,9 | sch | sch | |
| 2713,9 | sch | ssch | |
| 2710,3 | d | ssch | |
| 2560,2 | d | d | |

100 g dieses Oxydes wurden einer Behandlung zur Extraktion des Indium unterzogen. Man löste es in Schwefelsäure, verdünnte mit Wasser und entfernte das gefällte Bleisulfat durch Filtration. Das Filtrat wurde mit Ammoniumhydroxyd versetzt bis zum Auftreten eines schwachen Niederschlages. Nachdem man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und über Nacht hatte stehenlassen, entfernte man den Niederschlag durch Filtration, löste ihn in Chlorwasserstoffsäure und entfernte das Eisen mit α -Nitroso- β -Naphthol.¹⁾ Das Filtrat wurde trocken gedampft und erhitzt, um überschüssige Reagenzien zu entfernen. Den Rückstand aus Cadmium- und Indiumverbindungen löste man in heißer verdünnter Chlorwasserstoffsäure und trennte das Indium von Cadmium durch ein Gemisch von Ammoniumhydroxyd und Kaliumcyanid. Der aus 100 g des käuf-

¹⁾ MATHERS, Journ. Amer. chem. Soc. 30 (1908), 209.

lichen Cadmiumoxydes ausgezogene Gehalt an geglühtem In_2O_3 wog 0,117 g, so daß also der Indiumgehalt etwas mehr als 0,1% betrug. Bei spektrographischer Prüfung ergab sich für diesen Rückstand eine Spur Aluminium, eine sehr geringe Spur Gallium und geringe Spuren anderer Elemente, wie Natrium, Silicium, Magnesium, die man gewöhnlich auch in Präparaten von hoher Reinheit findet.

Zusammenfassung

Ein kurzes Verfahren der Bogenspektrographie wird mitgeteilt.

Die Auffindung von Indium durch Bogenspektrographie wird beschrieben.

Die Abschätzung von Indium durch Bogenspektrographie wird beschrieben.

Die spektrographische Abschätzung von Indium wurde nach einem chemischen Verfahren nachgeprüft.

Ithaca, N. Y., Cornell University, Dept. of Chemistry.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Mai 1930

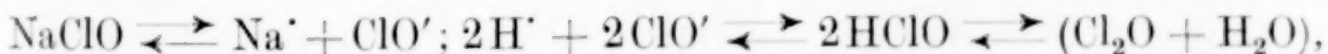
Bemerkungen zur Kinetik der Chlorbleichlaugen

Von JOSEPH J. WEISS

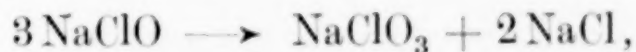
Wiewohl die Chlorbleichlaugen mit Rücksicht auf ihre große praktische Bedeutung auch vom kinetischen Standpunkt vielfach bearbeitet wurden, so vor allem in den klassischen Arbeiten von FOERSTER¹⁾, sind noch viele Erscheinungen nicht restlos geklärt worden und soll im nachfolgenden ein Versuch gemacht werden, diesen Fragenkomplex nochmals von einem einheitlicheren Standpunkt zu betrachten, dem sich alle bisherigen Erfahrungen, vor allem die Versuche von FOERSTER sowie einige vorläufige Messungen des Verfassers unterordnen.

Eine wäßrige Hypochloritlösung verliert mit der Zeit, je nach den äußeren Umständen²⁾ mehr oder weniger schnell, einen Teil ihres „aktiven Sauerstoffs“. Die Thermodynamik der Umwandlung des Hypochlorits in Chlorit bzw. Chlorat und Chlorid hat in einer Monographie von E. ABEL³⁾ eine ausgezeichnete Bearbeitung gefunden, so daß hier darauf verwiesen werden kann.

Vom kinetischen Gesichtspunkt ergeben sich, wenn wir in der wäßrigen Lösung anfangs etwa folgende Molekelgattungen haben:



als zeitbestimmend für die Umwandlung bzw. die Oxydation des Hypochlorits zu Chlorid und Chlorat, etwa nach der Bruttoreaktion



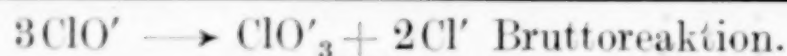
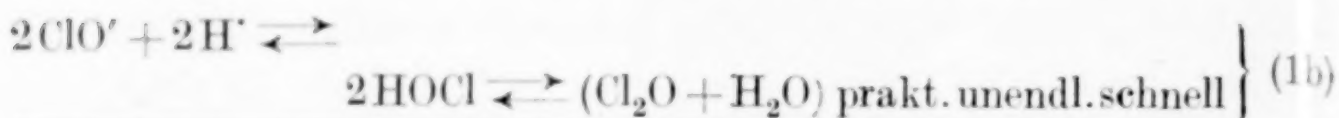
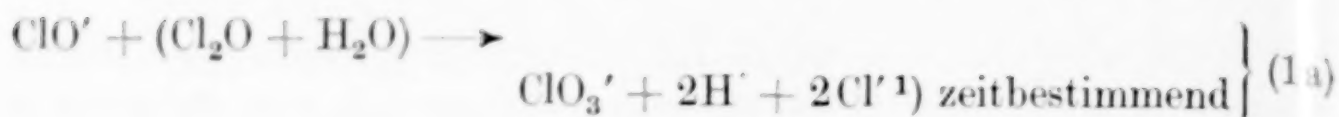
folgende naheliegende Möglichkeiten.

Als recht wahrscheinlich muß eine Oxydation des ClO' durch HClO bzw. durch sein mit ihm im vorgelagertem Gleichgewicht stehendes Anhydrid Cl_2O erscheinen. Das einfachste Schema (Zweierstoß) ergibt sich etwa:

¹⁾ F. FOERSTER, Journ. prakt. Chem. **63** (1901), 141; **59** (1899), 53; Z. Elektrochemie **23** (1917), 137.

²⁾ „Sauer“, „alkalisch“ Temperatur usw.

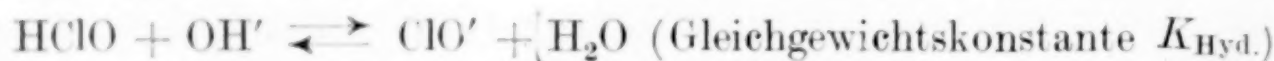
³⁾ E. ABEL, Theorie der Hypochlorite, Deuticke, Wien 1904.



Für den zeitbestimmenden Vorgang ergibt sich unter Benutzung der BRÖNSTEDSchen Theorie²⁾, die sich auch im folgenden gut bewährt:

$$-\frac{d_1(\text{ClO})}{dt} = k_1 f_{\text{HOCl}}^2 [\text{HOCl}]^2 \cdot [\text{ClO}'].$$

HClO steht nun einerseits im vorgelagerten Gleichgewicht mit Cl_2O und außerdem nach:



mit ClO' . Daraus ergibt sich unter Berücksichtigung der Dissoziationskonstanten des Wassers (K_w)

$$\frac{d_1(\text{ClO})}{dt} = k_1 f_{\text{HOCl}}^2 K_{\text{Hyd.}}^2 \frac{[\text{ClO}']^3}{[\text{OH}']^2} = \frac{k_1}{K_w^2} K_{\text{Hyd.}} f_{\text{HOCl}}^2 [\text{ClO}']^3 [\text{H}']^2.$$

$$k_1 \sim 5,8 \cdot 10^{-1} \text{ (25}^\circ \text{ C, Zeit in Min., Konz. in Mol/Liter).}$$

Man erkennt leicht, wenn $[\text{H}']$ aus Gleichung (1b) zeitlich und räumlich konstant bleibt, auch HClO konstant bleiben muß, so daß man schließlich erhält:

$$-\frac{d_1(\text{ClO})}{dt} = \text{konst. } [\text{ClO}']^3$$

Bei der Diskussion des bereits von FOERSTER³⁾ studierten „Salzeinflusses“ auf Reaktion (1a) ergibt sich unter Berücksichtigung des Umstandes, daß der Aktivitätskoeffizient eines Nichtelektrolyten im allgemeinen größer als 1 sein wird (wenn die DK. der Lösung durch Zusatz dieses Nichtelektrolyten vermindert wird) unter prinzipieller Verwendung der Formel von DEBYE und McAULAY⁴⁾, in erster Annäherung, für den Aktivitätskoeffizienten der unterchlorigen Säure (f_{HOCl}): $\log f_{\text{HOCl}} = \text{konst } j; \quad j = \sum \gamma_i z_i^2 \text{-ionale Konzentration.}$

¹⁾ Reaktion 1a ist identisch mit der von F. FOERSTER u. E. JORRE (l. c.) in „saurer Lösung“ als zeitbestimmend erkannten.

²⁾ J. N. BRÖNSTED, Z. phys. Chem. **102** (1922), 180; **115** (1925), 337.

³⁾ F. FOERSTER, l. c.

⁴⁾ P. DEBYE u. J. McAULAY, Phys. Ztschr. **26** (1925), 22.

FOERSTER¹⁾ fand auch, daß die Wirkung von NaCl, NaClO₃, NaNO₃ bei Anwendung von äquivalenten Mengen ($\gamma = \text{konst}$) gleich groß war. Auch dieses folgt aus obiger Formel, da es sich doch in den angeführten Fällen (wenn man von den individuellen Ioneneigenschaften absieht) stets um 1·1-wertige Salze handelt.

In nachfolgender Tabelle sind aus Messungen von FOERSTER und des Verf. die Aktivitätskoeffizienten der unterchlorigen Säure berechnet.²⁾ Man erkennt, daß der Quotient $\frac{\log f_{\text{HOCl}}}{j}$ bis etwa zur ionalen Konzentration $j = 1$ ziemlich konstant bleibt, in guter Übereinstimmung mit der Theorie.

Tabelle 1

Aktivitätskoeffizienten der unterchlorigen Säure (f_{HOCl})

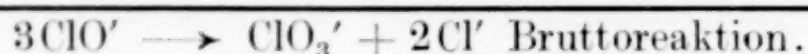
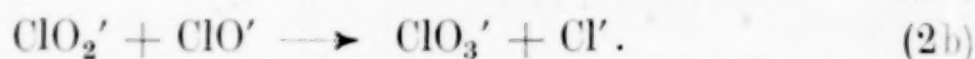
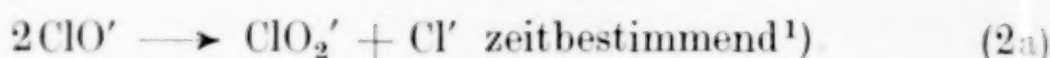
| Ionale Konz. $j = \sum \gamma_i z_i^2$ | f_{HOCl}^2 | f_{HOCl} | $\log \cdot f_{\text{HOCl}}$ | $\frac{\log f_{\text{HOCl}} \cdot 10^2}{j}$ |
|---|---------------------|-------------------|------------------------------|---|
| 0,000 | 1,00 | 1,000 | 0,00000 | — |
| 0,200 | 1,013 | 1,006 | 0,00281 | 1,41 |
| 0,400 | 1,025 | 1,013 | 0,00536 | 1,34 |
| 0,684 | 1,04 | 1,016 | 0,00852 | 1,25 |
| 1,368 | 1,08 | 1,039 | 0,01671 | 1,23 |
| 2,054 | 1,14 | 1,068 | 0,02845 | 1,38 |
| 2,736 | 1,22 | 1,104 | 0,04318 | 1,58 |
| 3,420 | 1,33 | 1,153 | 0,06193 | 1,81 |
| 4,106 | 1,49 | 1,221 | 0,08659 | 2,12 |
| 4,986 | 1,70 | 1,304 | 0,11523 | 2,34 |
| 5,468 | 1,97 | 1,404 | 0,14724 | 2,69 |
| 6,160 | 2,31 | 1,520 | 0,18181 | 2,95 |
| 6,840 | 2,73 | 1,652 | 0,21808 | 3,20 |
| 7,520 | 3,25 | 1,803 | 0,25594 | 3,40 |
| 8,220 | 3,86 | 1,905 | 0,29330 | 3,57 |
| 8,540 | 4,20 | 2,049 | 0,31163 | 3,65 |

Der Einfluß von Kolloiden auf die zeitbestimmende Reaktion (1a) wird sich vorzugsweise nur insofern bemerkbar machen, als viele organische Kolloide (Leim, Pflanzenschleim usw.) im allgemeinen z. T. saure Oxydations- bzw. Abbauprodukte liefern können und auf diese Weise die Wasserstoffionenkonzentration (die im Quadrat eingeht) wesentlich geändert werden kann: jedenfalls liegt aber nur eine sekundäre Beeinflussung vor.

¹⁾ F. FOERSTER, l. c.

²⁾ Soweit dieser Ansatz bei den hohen ionalen Konzentrationen berechtigt erscheint.

Weiter wird ein direktes Zusammentreffen von ClO' -Ionen, also eine gegenseitige Oxydation bzw. Reduktion zu erwarten sein; auch hier werden natürlich Zweierstöße am wahrscheinlichsten sein, so daß sich ergibt:



Die Geschwindigkeitsgleichung ergibt sich:

$$-\frac{d_2(\text{ClO})}{dt} = k_2 \frac{f_1^2}{f_2} [\text{ClO}]^2);$$

$$k_2^{25^\circ} \text{ (im Mittel)} \sim 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ (Zeit in Min., Konz. in Mol/Liter)}$$

Man erkennt leicht, daß $\frac{f_1^2}{f_2}$ im allgemeinen größer als 1 sein wird, also auch hier ein positiver Salzeffekt vorliegt. Auch diese Folgerung steht in bester Übereinstimmung mit FOERSTER's³⁾ Messungen, daß nämlich k_2 mit steigendem Alkali (und Salzgehalt)⁴⁾ zunimmt; das Alkali ist eben in diesem Falle, wo es nicht direkt in die zeitbestimmende Reaktion eingeht, nur als Salz bzw. als Elektrolyt aufzufassen, wenn auch Hydroxylionen im allgemeinen ein abweichendes, individuelles Verhalten zeigen.

Der Einfluß der Hydroxylionenkonzentration wird sich praktisch vielleicht dadurch sehr bemerkbar machen, daß die OH' -Ionen die Kohlensäure der Luft binden, so daß sich keine freie unterchlorige Säure bilden kann; ist also als sekundärer Effekt aufzufassen. Jede Annahme einer direkten Teilnahme⁵⁾ der OH' -Ionen an der zeitbestimmenden Reaktion ist nach den vorliegenden Messungen als höchst unwahrscheinlich zu betrachten.

Der geringe absolute Wert von k_2 gegenüber k_1 ⁶⁾ erscheint sehr auffällig. Für k ergibt sich allgemein, in erster Näherung (vgl. z. B. HÜCKEL⁷⁾)

$$k \sim \alpha \cdot e^{-q/RT}$$

q = Aktivierungsenergie,

α = Maß für die Häufigkeit der Nahwirkungen der Moleküle:

¹⁾ Reaktion 2a ist identisch mit der von FOERSTER (l. c.) in „alkalischer“ Lösung als zeitbestimmend gefundenen.

²⁾ f_n . . . -Aktivitätskoeffizient eines n -wertigen Ions.

³⁾ F. FOERSTER, l. c.

⁴⁾ Vgl. z. B. H. KAUFFMANN, Z. angew. Chem. **37** (1924), 364.

⁵⁾ H. KAUFFMANN, l. c.

⁶⁾ Der Unterschied beträgt etwa 5 Zehnerpotenzen.

⁷⁾ W. HÜCKEL, B. B. **61** (1928), 1517.

Wahrscheinlichkeit mit der die empfindlichen Bezirke aufeinander treffen (im allgemeinen eine Funktion der Stoßzahlen und der Größe der empfindlichen Bezirke).

Während es sich also im ersten Falle (k_1) um den Zusammenstoß zwischen einem Ion (ClO') und einem Dipolmolekül ($\text{Cl}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$) handelt, wo also jedenfalls das stark deformierbare Dipolmolekül von seiten des Ions im allgemeinen eine Anziehung erfährt, handelt es sich im zweiten Belange (k_2) um ein Zusammentreffen von zwei gleich geladenen Ionen (ClO'), die im allgemeinen keine Dipoleigenschaften haben werden, sich also auch die COULOMB'schen Abstoßungskräfte in maßgebender Weise bemerkbar machen werden (α sehr klein).

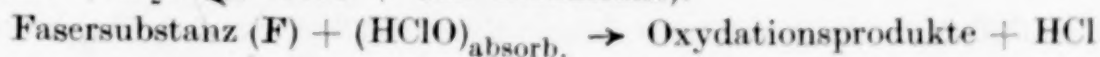
Der merkwürdige, insbesondere von EBERT und NUSSBAUM¹⁾ hervorgehobene Parallelismus des „Zurückgehens“ der Bleichlaugen mit ihrer Oxydationsgeschwindigkeit, daß also die Bleichlaugen in saurer Lösung (ClO' -Ion reagiert mit dem Dipolmolekül 2HClO bzw. Cl_2O) sehr viel rascher „Zurückgehen“ (und Oxydieren) als in alkalischer Lösung (zwei gleich geladene ClO' -Ionen reagieren miteinander) dürfte darauf zurückzuführen sein, und damit erhält man auch mit einer Erklärungsmöglichkeit, warum im allgemeinen nur die freie unterchlorige Säure bleichend bzw. oxydierend wirkt, daß sich die pflanzlichen Fasern in wäßriger Lösung im allgemeinen negativ aufladen.²⁾ Nachdem doch der Bleichvorgang zweifellos in der Weise aufzufassen ist, daß die eigentliche Reaktion an der Grenzfläche (Faseroberfläche) stattfindet³⁾, so erkennt man leicht, daß die unterchlorige Säure als

1) W. EBERT u. J. NUSSBAUM, Hypochlorite u. elektr. Bleiche (prakt. angew. Teil), Monographien über angew. Elektrochemie 38; theoret. Teil v. E. ABEL (17), Knapp, Halle a. S. 1910.

2) Diese Auffassungsweise läßt es möglich erscheinen, daß in anderen Fällen auch OCl' -Ion oxydierend wirken kann, wie dies tatsächlich gelegentlich (bei der Oxydation von gewissen Farbstoffen in alkalischer Lösung) beobachtet wird.

3) Für diese Annahme sprechen auch die Beobachtungen von EBERT und NUSSBAUM (l. c.), daß die Bleichgeschwindigkeit in weiten Grenzen von der ClO' -Konzentration unabhängig ist, unter sonst gleichen Bedingungen etwa mit dem Quadrat der unterchlorigen Säure wächst, und der Salzeinfluß auf die Oxydations- bzw. Bleichgeschwindigkeit.

Als zeitbestimmend an der Grenzfläche (Faseroberfläche) liegt demnach eine Reaktion etwa nach folgendem Schema nahe (wenn nur genügend ClO' vorhanden ist, so daß die Diffusionsgeschwindigkeit bzw. die Nachlieferungsgeschwindigkeit nach: $\text{ClO}' + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{OH}'$ herausfällt).



$$(\text{HClO})_{\text{adsorb.}} = \beta [\text{HClO}]^{\frac{1}{n}}; \quad n \sim 0,5,$$

so daß sich ergibt:

$$-\frac{d_F(\text{ClO})}{dt} = \text{konst.} \cdot f(F) f_{\text{HCl}}^2 [\text{HOCl}]^2.$$

Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß man etwa unter der Annahme, daß sich Cl_2O primär in der Fasernachdem Verteilungssatz löst, zu einem ähnlichen Ansatz kommt.

Dipolmolekül (im Primärstadium zum eigentlichen Bleichvorgang) von der negativ geladenen Faser verhältnismäßig leicht adsorbiert wird, während die negativen ClO' -Ionen eher abgestoßen werden.

Für den Verlust an „aktivem Sauerstoff“ hat man aber auch noch die Reaktion:



heranzuziehen. HClO bzw. ClO' ist thermodynamisch höchst instabil und sollte bei einer Atmosphäre spontan in HCl bzw. Cl' und Sauerstoff zerfallen (was natürlich stets mehr oder weniger der Fall sein wird). Schließlich ist diese Reaktion auch für den unmittelbaren Bleichvorgang maßgebend und scheint deshalb von großem praktischen und theoretischen Interesse, da sie, wie sich auch aus vorläufigen Messungen des Verfs. ergibt, weitgehend katalytisch (z. B. durch Metallionen und auch durch Licht) beeinflussbar ist.

Für die Geschwindigkeitsgleichungen ergeben sich unter Berücksichtigung der Metallionenkatalyse, deren im additiven Glied aufscheinender Einfluß sich praktisch in erster Linie bemerkbar macht:

$$\begin{aligned} -\frac{d_3^a(\text{ClO})}{dt} &= \left\{ \varrho_a + \varrho_a'(\text{Me}) \right\} f_{\text{HOCl}}^2 [\text{HOCl}]^2 \\ -\frac{(d_3^b \text{ClO})}{dt} &= \left\{ \varrho_\beta + \varrho_\beta'(\text{Me}) \right\} \frac{f_1^2}{f_2} [\text{ClO}]^2. \end{aligned}$$

Bei Gegenwart von Faserstoffen werden evtl. vorhandene Metallionen aus der Lösung an der Faseroberfläche adsorbiert und wird dort der Zerfall des Hypochlorits bzw. der unterchlorigen Säure (etwa proportional der adsorbierten Menge der wirksamen Metallionen) viel rascher stattfinden als in der Lösung, da dort die Metallionenmenge pro Raumeinheit größer ist; diese Anschauung dürfte die richtige Grundlage zur Erkenntnis gewisser „Katalyschäden“¹⁾ sein. Es ergibt sich aus der FREUNDLICH'schen Isotherme:

$$(\text{Me})_{\text{adsorb.}} = \varepsilon \cdot (\text{Me})^{\frac{1}{n}},$$

was in obige Gleichungen einzusetzen wäre.

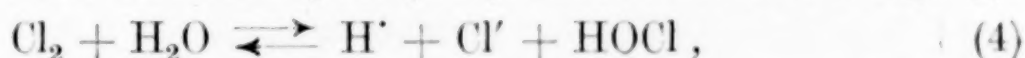
Bei niedrigerem Salzgehalt wird vor allem f_{HOCl} eine Vergrößerung erfahren und so die Bleichgeschwindigkeit gesteigert, während bei höherem Salzgehalt, einerseits die Faseroberfläche möglicherweise auch vom Salz belegt wird, vor allem aber wohl die kolloiden Oxydationsprodukte auf der Faser ausgeflockt werden, so daß man eine gehemmte Adsorptionsreaktion vor sich hat: es muß die unterchlorige Säure durch diese „Schutzschicht“ zur Faser hindiffundieren und wird jedenfalls dieser Vorgang zeitbestimmend werden. (Dafür sprechen auch die Erfahrungen beim direkten Zusatz von Kolloiden oder oberflächenaktiven Stoffen, die, sofern sie beim praktischen Bleichvorgang nicht auch durch ihre Abbauprodukte die Flottenreaktion [H' -Ionenkonzentrationen] verändern, sich an der Faseroberfläche anreichern und so den eigentlichen Bleichvorgang hemmen.)

¹⁾ Vgl. z. B. J. WEISS, Leinenindustrieller 24 (1930), 387.

Wenn wir die Wirkung von kolloiden Stoffen auf den direkten Zerfall unter Sauerstoffentbindung diskutieren, so wird evtl. eine gewisse Erhöhung der Viskosität der Lösung zu berücksichtigen sein; doch spielt dieser Effekt erfahrungsgemäß bei vielen im homogenen System verlaufenden Reaktionen keine große Rolle. Nach vorläufigen Versuchen des Verfs. machen sich Kolloide mit großer Oberflächenwirkung insbesondere als negative Katalysatoren bemerkbar. Diese Tatsache dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die positiven Katalysatoren (Metallionen) von den Kolloiden adsorbiert¹⁾ werden, daß also, wenn etwa die Zersetzung der unterchlorigen Säure als Reaktionskette aufzufassen ist [CHRISTIANSEN²⁾], die durch Metallionen katalysiert werden muß, der negative Katalysator (Kolloid) die Metallionen unschädlich macht und dadurch ein Abbrechen der Kette bewirkt.

Aber auch bei der Verhütung von diesen erwähnten „Katalytschäden“ kann ein Kolloidzusatz eine Rolle spielen, als sich nämlich um die Faser eine Schicht der Kolloidsubstanz bilden kann, welche das Herandringen der Metallionen und so den katalytischen Zerfall unmittelbar an der Faseroberfläche verhindert.

Endlich ist noch die Chlorhydrolyse (bzw. ihr inverser Vorgang):



welche allerdings nur in verhältnismäßig stark saurer (salzsaurer) Lösung eine größere Rolle spielen wird, und auch nur dort, wo das entstehende Chlor entweichen kann, weil sich sonst auch die Gegenreaktion maßgeblich bemerkbar machen wird, zu berücksichtigen. Man gelangt etwa zu dem Geschwindigkeitsansatz:

$$-\frac{d_4(\text{OCl})}{dt} = x_1 f_1^2 [\text{HOCl}][\text{H}^+][\text{Cl}^-]^3 - x_2 [\text{Cl}_2]; \quad \frac{x_2}{x_1} = K_h \sim 4,5 \cdot 10^{-4}.$$

Wenn wir jetzt noch kurz die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung diskutieren, die sich aus allen im einzelnen abgeleiteten simultanen Beziehungen ergibt:

$$\begin{aligned} -\frac{d(\text{ClO})}{dt} = & \overbrace{\frac{k_1}{K_w^2} K_{\text{Hyd}}^2 f_{\text{HOCl}}^2 [\text{ClO}]^3 [\text{H}^+]^2}^{\text{I}} + \overbrace{k_2 \frac{f_1^2}{f_2} [\text{ClO}]^2}^{\text{II}} \\ & + \overbrace{x_1 f_1^2 [\text{H}^+][\text{Cl}^-][\text{ClO}] - x_2 [\text{Cl}_2]}^{\text{III}} \\ & + \left\{ \frac{f_1^2}{f_2} (\varrho_\beta + \varrho_\beta'(\text{Me})) + (\varrho_a + \varrho_a'(\text{Me})) K_{\text{NOCl}} [\text{H}^+]^2 f_{\text{HOCl}}^2 \right\} [\text{ClO}]^2, \end{aligned}$$

¹⁾ M. BODENSTEIN, Z. phys. Chem. **37** (1928), 133.

²⁾ J. A. CHRISTIANSEN, Z. phys. Chem. **113** (1924), 28.

³⁾ Man wird im allgemeinen in erster Näherung $[\text{H}^+] \sim [\text{Cl}^-]$ setzen können, so daß man erhält $x_1 f_1^2 K_{\text{NOCl}} [\text{H}^+]^3 [\text{ClO}]$.

so erkennt man leicht, daß vor allem Term I und III in hohem Maße von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig sind. Geht man mit der H^+ -Ionenkonzentration sehr weit hinunter, so wird Term I und III neben Term II keine Rolle spielen, d. h. es wird, soweit dies der praktischen Messung zugänglich ist, die ganze Reaktion bimolekular in bezug auf ClO' sein; umgekehrt wird, wie man sich durch eine einfache Rechnung überzeugen kann, bei höherer Wasserstoffionenkonzentration praktisch nur Term I maßgebend sein. Term III wird sich nur in verhältnismäßig stark saurer Lösung bemerkbar machen, wie schon oben näher ausgeführt wurde. Für die Gegenwart von Bicarbonat bzw. von freier Kohlensäure (evtl. aus der Luft), ergibt sich als selbstverständlich:

$$[H^+] = K_B \frac{[CO_2]}{[HCO_3']},$$

was in die obigen Geschwindigkeitsgleichungen einzusetzen ist. Bicarbonat wirkt also hier in erster Linie als Puffer, wenn sich auch bei größerem Zusatz eine Erhöhung der ionalen Konzentration bemerkbar machen wird.

Zusammenfassung.

1. Unter Verwendung der BRÖNSTED'schen Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit wird eine allgemeinere Kinetik der Chlorbleichlaugen bzw. der Hypochlorite entwickelt.

2. Es werden die Aktivitätskoeffizienten der unterchlorigen Säure bis zur ionalen Konzentration 8,5 berechnet und an Hand der Theorie von DEBYE und MACAULAY diskutiert.

3. Es werden Geschwindigkeitsgleichungen für die Zersetzung unter Sauerstoffentbindung auch unter Berücksichtigung der Gegenwart von Metallionen aufgestellt. Ebenso wird die Wirkungsweise von Kolloiden näher untersucht, wobei sich zeigt, daß stark oberflächenaktive Stoffe, die als positive Katalysatoren wirkenden Metallionen offenbar adsorbieren und auf diese Weise die Zersetzung negativ katalysiert wird.

4. Es werden die im allgemeineren Fall zu berücksichtigenden simultanen Differentialgleichungen aufgestellt und für den Fall verschiedener Wasserstoffionenkonzentration diskutiert.

5. Im Zusammenhange mit obigen Ausführungen wird eine Kinetik des Bleichvorganges angedeutet.

Sorau, N/L., *Forschungsinstitut für Bastfasern*, Mai 1930.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juni 1930.

Die Radioaktivität estländischer Schwefelmineralschlamm

VON ALEXANDER MICKWITZ

Mit 4 Figuren im Text

Die Radioaktivität estländischer Heilschlamm wurde erstmalig in den Jahren 1904 und 1905 durch die Untersuchungen von I. I. BORGMANN nachgewiesen¹⁾ und läßt sich nach BORGMANN's Angaben zu etwa $\frac{1}{300}$ U-Aktivität berechnen; es blieb aber die Frage nach dem radioaktiven Elemente bzw. radioaktiven Elementen in dem Schlamm offen.

F. DREYER und M. KAND versuchten im Jahre 1922 auch diese Frage zu beantworten²⁾ und kamen zu der Schlußfolgerung, daß wir es hier mit einer Th-Emanation zu tun haben, und daß auch feste Glieder der Th-Familie anwesend sein müßten; es wurden aber dabei von den Verfassern so stark dffferierende Resultate erhalten, daß es schwer fällt, die Höhe der Aktivität der estländischen Schlamm zu präzisieren, zumal da selbst „Proben, die aus gleicher Tiefe im Abstände von einigen Metern entnommen waren“, . . . „in ihrer Aktivität bisweilen beträchtlich voneinander“ abwichen³⁾; so sehen wir bei Probenuntersuchungen aus der sogenannten Kleinen Wiek bei Hapsal Aktivitätsangaben von 0 (Fundort 4) bis 33,6 M.E. (Fundort 1), wobei die Entfernung dieser Orte nur 120 m beträgt.⁴⁾ Verfasser erwähnen, daß stellenweise, so z. B. unweit von „Fundort 1“, sich tiefere Bodenmulden finden, „die bis zu mehreren Metern mit Schlamm gefüllt sind.“

¹⁾ I. I. BORGMANN, Untersuchung der Radioaktivität von russ. Heilschlamm. Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. phys. T. **36**, S. 183—203. Über Radioaktivität einiger russ. Kurschlamm. Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. phys. T. **37**, S. 63—74.

²⁾ F. DREYER u. M. KAND, Die Radioaktivität d. estl. Heilschlamm. Brosch. (estnisch, 1922) erschien auch deutsch: Beiträge zur Kunde Estlands. **9** (1923), H. 9—10, S. 137—153.

³⁾ I. c. (1923), 145.

⁴⁾ I. c. S. 146, Karte.

1925 wiederholte M. KAND seine Messungen am Arensburger Schlamm.¹⁾ Außer der Schüttelmethode, nach der M. KAND Werte von 50—10,0 M.E. pro Liter, mit einem Mittelwert von $6,3 \pm 0,8$ M.E. erhielt, versuchte Verfasser auch die Siedemethode anzuwenden, die aber „noch weniger untereinander stimmende Resultate“ zeitigte (0,8—4,8 M.E./Liter, Tabelle III, S. 74). „Versuche zur Klärung der Natur der Strahlung des Arensburger Schlammes haben keine einwandfreien Resultate ergeben.“²⁾

Ich suchte, wie im folgenden berichtet wird, die Frage nach der Radioaktivität der estländischen Schlamme auf Grund meiner Messungen der permanenten Aktivität derselben zu beantworten. Die Aktivität von bei 105—110° getrockneten Schlammproben wurde gemessen, darauf wurden die Proben mit HNO_3 befeuchtet, geglüht und von neuem auf ihre Radioaktivität hin geprüft.

Durch chemische Behandlung ließe sich die Aktivität beim Eisen-Aluminiumanteil anreichern, was auf feste Glieder der Th-Familie hindeuten dürfte.

Es stellte sich schon bei den Voruntersuchungen heraus, daß die Aktivität der untersuchten Proben sehr gering ist; um aber dieselbe mehr oder weniger quantitativ bestimmen zu können, mußte ein entsprechend empfindliches Instrument benutzt werden, das ich mir nach dem Prinzip des Einfadenelektrometers, verbunden mit dem Grundgedanken des Einblattelektroskops, baute.

Ein Pt-Wollastondraht von $4\ \mu$ Ø wurde in unmittelbarer Nähe eines „Abstoßungsstiftes“ montiert, wobei dieser Stift (4 mm Messing) parallel dem Faden eingesetzt wurde; die Spannung des Fadens konnte variiert werden; das eine Ende desselben war an einen Quarzfadenbügel zentral angekittet, wie es bei den WULF-schen Elektrometern zuerst in Anwendung kam. Die Haltevorrichtung für den Faden befestigte ich an eine dickwandige Quarzglasröhre, um die Fadenspannung von Temperaturschwankungen möglichst unabhängig zu machen. Die Ablesung der Fadenstellung geschah durch ein Mikroskop mit Okularskala.

Das Gehäuse meines Elektrometers hat kubische Form von $10 \times 10 \times 10$ cm Größe und ist aus 2 mm starken Messingplatten zusammengeschraubt; in die obere Wand des Gehäuses baute ich eine Ladevorrichtung ein; durch die rechte Wand führte ich ein

¹⁾ M. KAND, Beitr. z. Chem. u. Phys. des Arensburger Heilschlammes. Mitteil. d. staatl. Materialprüfamt. am Rev. Polytechn. (1925), 70.

²⁾ l. c. S. 75.

kurzes Rohr, das zum Anschluß von Gefäßen mit Trockenmitteln bestimmt ist; der Zerstreuungsstift führt, durch Quarz und Bernstein isoliert, nach unten, und wird von einem Metallringe umgeben, der in die Gehäusewand eingesetzt ist und zum Befestigen der Ionisationskammer dient.

Der Ionisationskammer gab ich eine konische Form, um bei möglichst großer Bodenfläche ($\varnothing = 20$ cm) ein möglichst kleines Gesamtvolumen zu haben (Höhe = 18 cm), wodurch ich einerseits relativ große Stoffmengen zu den Messungen benutzen und andererseits die natürliche Zerstreuung gering halten konnte; seitlich an der Zerstreuungskammer brachte ich noch ein Trockengefäß an, um die Luft in der Ionisationskammer und den zu untersuchenden Stoff dauernd trocken zu halten.

Zur Eichung meines Instrumentes benutzte ich ein WULF-sches Zweifadenelektrometer, von der Firma GÜNTHER und TEGETMEYER geliefert. Eine Spannung von 200 Volt entsprach fast genau dem 100 sten Skalenteil meiner Okularskala (Fig. 1). Die Kapazität ermittelte ich aus drei praktisch übereinstimmenden Messungen (6,02; 6,02; 6,02;) zu 6,02 cm.

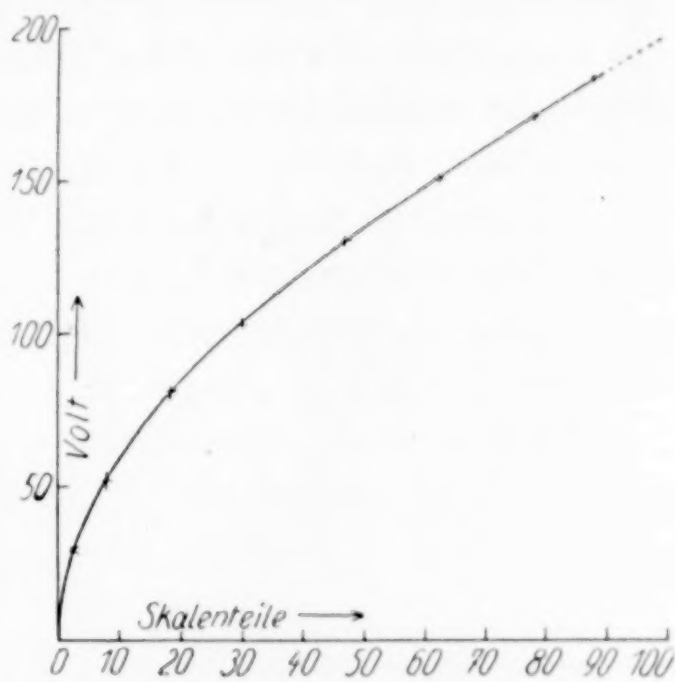


Fig. 1
Die Eichkurve meines Elektrometers

Die natürliche Zerstreuung bei Anwendung von P_2O_5 als Trockenmittel wurde = 0,91 mV/sec bis 0,96 mV/sec gefunden.

Nach der Messung jeder Stoffprobe wurde die Kammer und der Zerstreuungsstift in der Regel mit verdünnter HCl, Wasser, verdünntem NH_3 , Wasser, gewaschen, um die aktiven Niederschläge von den Gefäßwänden zu entfernen, zumal da jede Messung längere Zeit (einige Tage) in Anspruch nahm, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht wurde, und die induzierte Aktivität der Ionisationskammerwände ein deutliches Anwachsen der „natürlichen Zerstreuung“ zur Folge hatte.

Eine Ausnahme wurde nach Messungen von reinem KCl gemacht, da hier keine induzierte Aktivität bemerkt wurde.

Der Meßgang war folgender:

In die Kammer wurde eine abgewogene Probe des zu untersuchenden Stoffes hineingeschüttet und durch Klopfen auf dem

Boden möglichst gleichmäßig ausgebreitet. Das an die Spitze der konischen Kammer angelötete Rohr von 4 cm Ø wurde auf den erwähnten Ring geschoben und mit einem Stück eines breiten Gummirohres gegen die Außenluft abgedichtet. Das Elektrometer wurde geladen, auf die Ladevorrichtung eine Metallkappe geschoben, die gleichfalls mit einem Gummiring abgedichtet wurde, und die Lage des Fadens im Mikroskop abgelesen; hierauf notierte ich von Zeit zu Zeit die Fadenstellungen, und ging in der Regel nicht unter 100 Volt Spannung herunter; fiel die Spannung, so wurde das Elektrometer von neuem geladen und diese Manipulationen wiederholte ich so lange, bis ein konstanter Spannungsabfall notiert wurde; meistens stellte sich, wie erwähnt, das Gleichgewicht in einigen Tagen ein.

Zur Prüfung der Empfindlichkeitsgrenze meines Apparates führte ich Aktivitätsmessungen an reinem KCl aus, wobei es sich herausstellte, daß bei größeren Stoffmengen (etwa 100 g) noch etwa $\frac{1}{100}$ K-Aktivität feststellbar ist, was einem zusätzlichen Spannungsabfall von 0,05 mV/sec (genauer 0,045 mV/sec) entspricht und bei der Kapazität meines Instrumentes von 6,02 cm einer Stromstärke von $1,0 \cdot 10^{-6}$ E.S.E. gleich ist.

Geladen wurde das Elektrometer stets negativ und zwar bis etwa 200 Volt (= 100 Skt.) (Tabelle 1, Fig. 2).

Tabelle 1

Aktivitätsmessungen an reinem KCl

| Einwaagen → | 0 | 10 g | 40 g | 0 | 20 g | 100 g |
|-----------------------------|--------------------|------|------|--------------------|------|-------|
| Millivolt/Sec. } | 0,95 | 2,53 | 4,27 | 0,98 | 3,32 | 5,42 |
| | 0,94 | 2,59 | 4,29 | 0,91 | 3,32 | 5,42 |
| | 0,95 | 2,57 | 4,25 | 0,93 | 3,33 | 5,56 |
| Mittel: | 0,95 ¹⁾ | 2,56 | 4,27 | 0,94 ¹⁾ | 3,32 | 5,47 |
| Reiner KCl-Spannungsabfall: | — | 1,61 | 3,32 | — | 2,37 | 4,52 |

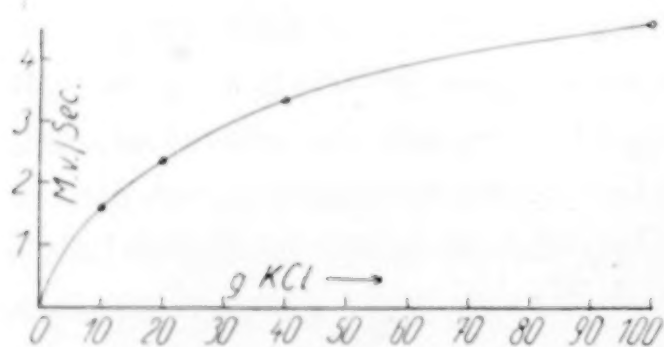


Fig. 2. Die KCl-Aktivität

Ebenso wie das KCl wurden Proben des Arensbürger und Hapsaler Schlammes untersucht, wobei für letzteren die Messungen bei verschiedenen Stoffmengen ausgeführt wurden, um die Abhängigkeit der Ionisation von der Einwaage zu klären.

¹⁾ Als Mittelwert für die natürliche Zerstreuung wurde bei dieser Untersuchungsserie = 0,95 (0,945) gesetzt.

Beim Arensburger Schlamm wurde auch der Versuch unternommen, denselben chemisch zu zerlegen, um auf diesem Wege, wie erwähnt, die radioaktiven Bestandteile zu trennen.

Die chemische Bearbeitung der Schlammprobe bestand in folgendem: Die bei 105—110° getrocknete Einwaage von 80,35 g wurde geglüht und darauf mit mäßig konzentrierter HCl mehrere Tage digeriert; die abfiltrierte salzsaure Lösung wurde eingedampft und der Rückstand bis zur Rotglut erhitzt; den Glührückstand nahm ich mit Wasser auf und dampfte dies Filtrat zur Trockne. Auf diese Weise wurden 3 Fraktionen erhalten: 1. Der in Salzsäure unlösliche Teil, den ich kurz mit „SiO₂“ bezeichne, wobei aber darunter auch eventuell in HCl unlösliche Silikate zu verstehen sind. 2. „Fe-Al-Oxyde“, die nach dem Glühen des HCl-Auszuges im Wasser unlöslich waren und 3. der „H₂O-lösliche Anteil“. (Tabellen 2, 3; Fig. 3.)

Tabelle 2
Aktivitätsmessungen des Arensburger Schlammes

| Einwaage → | 0 | 80,35 g Schlamm bei 105 bis 110° getr. | 0 | „SiO ₂ “ Anteil 36,95 g | 0 | „Fe-Al- Oxyde“ 11,65 g | 0 | „H ₂ O- lös- Anteil 4,05 g ¹⁾ | 0 |
|---|------|---|------|--|------|------------------------------|------|--|------|
| Millivolt/Sec. { | 0,96 | 3,23 | 0,96 | 1,58 | 0,96 | 3,25 | 0,91 | 1,13 | 0,95 |
| | 0,96 | 3,20 | 0,96 | 1,60 | 0,96 | 3,22 | 0,91 | 1,16 | 0,94 |
| | 0,96 | 3,21 | 0,97 | 1,54 | 0,96 | 3,23 | 0,91 | 1,12 | 0,95 |
| Mittel: | 0,96 | 3,21 | 0,96 | 1,59 | 0,96 | 3,23 | 0,91 | 1,14 | 0,95 |
| Zusätzlicher Spannungsabfall: | — | 2,25 | — | 0,63 | — | 2,29 | — | 0,21 ²⁾ | — |
| In KCl-Einheiten (bei gleichen Stoffmengen): | — | 0,54 | — | 0,2 | — | 1,3 | — | 0,25 | — |

Da die Aktivitäten der hier untersuchten Schlammproben von derselben Größenordnung wie die KCl-Aktivität waren, schien es mir angebracht zu sein, die ersteren in „KCl-Aktivitätseinheiten“ zum Ausdruck zu bringen (vgl. Tabellen 1, 2, 3).

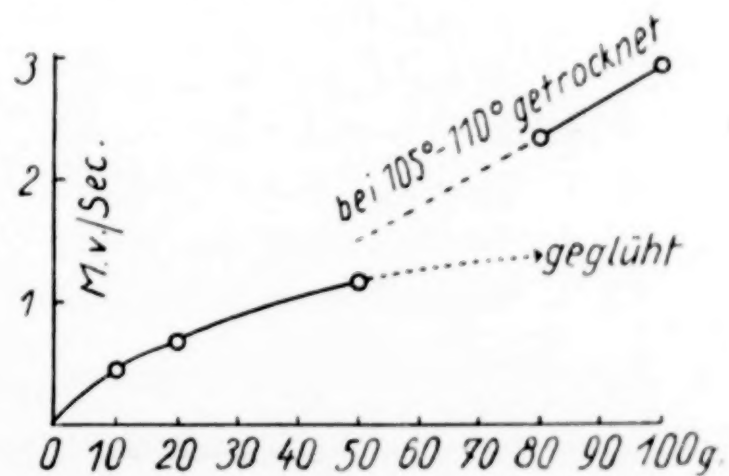


Fig. 3. Aktivität des Hapsaler Schlammes

¹⁾ KCl gefunden 30%; in 4,05 g: 1,2 g KCl; aus der Kurve (Fig. 2) entnommen: 1,2 g KCl: 0,28 Millivolt/Sec.

²⁾ Wegen Absorption der K-Strahlung durch das indifferente Medium dürfte der gefundene Wert kleiner als der für reines KCl aus der Kurve entnommene sein.

Tabelle 3
Aktivitätsmessungen des Hapsaler Schlammes

| Einwaagen → | 100 g Schlamm bei 105 bis 110° getr. | 80,35 g Schlamm bei 105 bis 110° getr. | 0 | 10 g Schlamm geglüht | 20 g Schlamm geglüht | 50 g Schlamm geglüht | 0 |
|--|---|---|------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------|
| Millivolt/Sec. { | 3,87 | 3,29 | 0,98 | 1,42 ¹⁾ | 1,56 | 2,06 | 0,95 |
| | 3,85 | 3,30 | 0,91 | 1,43 | 1,66 | 2,11 | 0,92 |
| | 3,89 | 3,23 | 0,93 | 1,38 | 1,55 | 2,02 | 0,92 |
| | | | | 1,60 | | | |
| Mittel: | 3,87 | 3,27 | 0,94 | 1,41 | 1,59 | 2,06 | 0,93 |
| Zusätzlicher Spannungsabfall: | | | | | | | |
| In KCl-Einheiten (bei gleichen Stoffmengen) | 2,93 | 2,33 | — | 0,47 | 0,65 | 1,12 | — |
| | 0,6 | 0,5 | — | 0,3 | 0,3 | 0,3 | — |

Zu bemerken ist ferner, daß die bei 105—110° getrockneten Schlammproben nach dem Glühen beträchtlich an Aktivität verlieren (Fig. 3).

Es wurde von mir auch der Versuch unternommen, die Aktivität der estländischen Schlammes auf photographischem Wege zu ermitteln. Mit HNO_3 behandelte und geglühte Proben wurden durch Batist auf mit Leim bestrichene Kartonstreifen gesiebt; zum Format $3 \times 4,5$ cm geschnittene Extra-Rapidplatten wurden in Seidenpapier eingewickelt, mit Messingschablonen mit rautenförmigem Ausschnitt bedeckt und die auf Karton angeleimten und getrockneten Proben, mit der Schichtseite der Platte zugekehrt, daraufgelegt.

Die Exposition dauerte bei den Proben 1 Monat lang (Fig. 4).

Nr. 1. U_3O_8 ; wurde 25 Stunden lang exponiert.

Nr. 2. Arensburger Schlamm frisch.

Nr. 3. Arensburger Schlamm verwittert.

Nr. 4. Blauer unterkambrischer Ton.

Nr. 5. Hapsaler Schlamm.

Nr. 6. Estländischer Markasit.

Nr. 7. Estländischer Galenit.

Entwickelt und gedruckt wurden alle Platten unter gleichen Bedingungen. Platte Nr. 2 sprang während des Einmontierens in einen gemeinsamen Druckrahmen, deshalb der weiße Strich.

¹⁾ Zwischen den Messungen bei leerer Ionisationskammer und bei 10 g Schlamm liegen Messungen an reinem KCl, nach denen die Kammer chemisch nicht gereinigt wurde, da ich nach KCl-Messungen keine Aktivierung der Wände beobachtet habe.

Ursprünglich plante ich diese Methode nach Möglichkeit für quantitative Auswertungen auszuarbeiten, doch mußte es bis jetzt leider unterbleiben, da hier an Ort und Stelle ich nicht das gewünschte Plattenmaterial von genügender Empfindlichkeit und gleichzeitig absoluter Frische erhalten konnte.

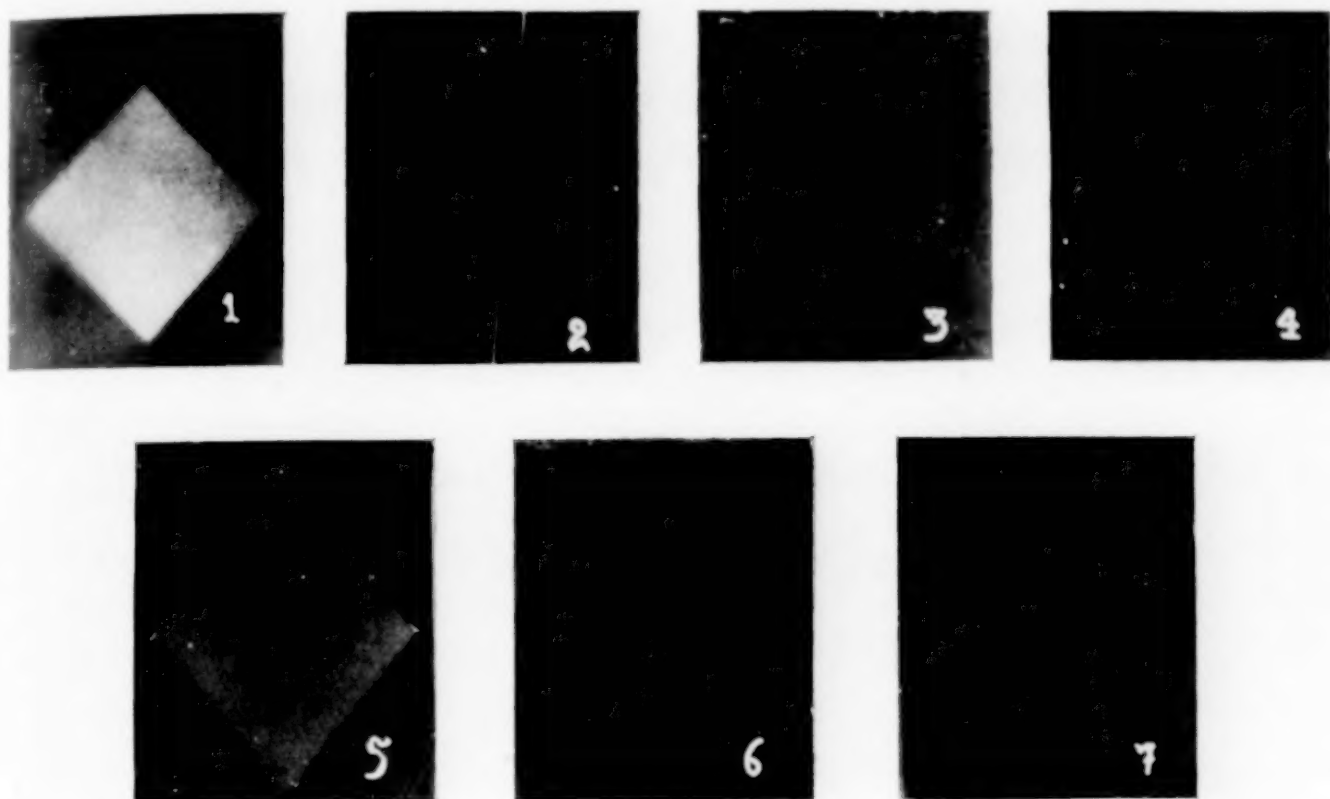


Fig. 4

Der qualitative Befund ist aber hier mitgeteilt, da auch dieser eine deutliche Aktivität der estländischen Schlammprobe beweist. Der Hapsaler Schlamm ist danach etwas aktiver, worauf auch meine elektrometrischen Untersuchungen hinweisen.

Bei Nr. 4, 6 und 7 konnten bei dem benutzten Plattenmaterial nur äußerst schwache Einwirkungen konstatiert werden, die zum Teil auch auf den Abzügen zu sehen sind.

Zusammenfassung.

Aus den hier mitgeteilten Tabellen und Kurven ist folgendes zu entnehmen:

1. Die Aktivität der geglühten und auch der getrockneten estländischen Schlammproben ist geringer, als die Aktivität der gleichen Menge an KCl, unter denselben Bedingungen gemessen.

2. Die Aktivitäten der Arensburger und Hapsaler Schlammproben sind von gleicher Größenordnung.

3. Die Aktivität einer bei 105—110° getrockneten Schlammprobe aus Arensburg in KCl-Aktivitätseinheiten (bei gleichen Einwaagen und gleichen Meßbedingungen) = 0,54; die Aktivität ließ sich in diesem Falle in den „Fe-Al-Oxyden“ anreichern und stieg hier, in KCl-Einheiten zum Ausdruck gebracht, auf 1,3, während die beiden anderen Fraktionen etwa 50% der Anfangsaktivität des Schlammes zeigten.

4. Radium konnte nicht nachgewiesen werden, da die Aktivität der entsprechenden Fraktion durch den gefundenen KCl-Gehalt gedeckt wird.

5. Nach der photographischen Methode wurden die elektrometrischen Ergebnisse qualitativ bestätigt.

Dorpat-Tartu, *Institut für wissenschaftliche Heimatforschung an der Livländischen Gemeinnützigen und Ökonomischen Sozietät.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juni.

Aktivierung durch Vermischung

Magnetisch-katalytische Studie am Mangan-Kobalt-Oxydhydrat

Von F. MERCK und E. WEDEKIND

Mit 5 Figuren im Text

Wie bereits in einer Untersuchung über „Kobaltoxyd als Katalysator der Kohlenoxydverbrennung bei Zimmertemperatur“¹⁾ erwähnt, vermögen zwei katalytisch wenig wirksame Stoffe einander oft durch Vermischung im feuchten Zustande stark zu aktivieren. Es war nun das Ziel der vorliegenden Untersuchung, festzustellen, ob eine so bewirkte Aktivierung bei gewissen oxydischen Katalysatoren auch irgendwelche Anomalien in der magnetischen Suszeptibilität des Gemisches hervorruft. Für diese Versuche wurden Kobaltioxyd und Mangandioxyd gewählt. Letzteres wurde zunächst gesondert untersucht und alsdann in Mischung mit dem Präparat C²⁾ der ersten Arbeit. Die verwandten Präparate und Mischungen sind etwa ein Jahr vor Beginn dieser katalytischen Versuche gleichzeitig hergestellt worden.

Bereitung des Mangandioxyds und Analyse. Der verwandte Katalysator wurde, wie von BRAY, LAMB und FRAZER³⁾ (l. c.) und anderen Autoren empfohlen, nach einer alten Vorschrift von FRÉMY⁴⁾ im Gegensatz zur alkalischen Darstellungsweise des Kobaltoxyds in saurer Lösung bereitet, und zwar durch Zersetzung von 50 g KMnO_4 mit 250 g 75%iger Schwefelsäure. Die Zersetzung wurde unter Eiskühlung angesetzt und 4—5 Tage sich selbst überlassen, das Produkt in viel Wasser eingegossen und durch Dekantieren und Filtrieren sulfatfrei gewaschen, bei 100—120° getrocknet und aufbewahrt. Wie das Kobaltoxyd wurde es dann für die Versuche im gut getrockneten Sauerstoffstrom im elektrischen Ofen weiterbehandelt.

¹⁾ F. MERCK u. E. WEDEKIND, Z. anorg. u. allg. Chem. 186 (1930), 49.

²⁾ Kobaltioxydhydrat, mit Brom und Alkali gefällt und elektrolytfrei gewaschen.

³⁾ W. C. BRAY, A. B. LAMB u. J. C. W. FRAZER, Journ. of Industr. and Engineer-Chem. 12 (1920), 213.

⁴⁾ FRÉMY, Chem. Zbl. VII (1876), 532.

Der Sauerstoffgehalt wurde nach BUNSEN bestimmt, das Mangan als Sulfat, das Wasser wie in der ersten Arbeit. Die Analysen zeigten keine weiteren Reste.

Bereitung des Mangan-Kobaltoxydhydrates (Hopkalit). Das Kobaltoxydhydrat C, das, wie in der ersten Arbeit beschrieben, hergestellt war, und das Mangandioxyd wurden, nachdem sie auf dem Ultrafilter vollends elektrolytfrei gewaschen waren, mit 1 Liter Wasser versetzt, wobei sie teilweise kolloidal in Lösung blieben. Von den durch Schütteln aufgewirbelten Suspensionen wurde je ein bestimmter Anteil abgegossen, aufs fünffache verdünnt und die so hergestellte Suspension des einen Bestandteils aufgeschüttelt und aus einem Tropftrichter zu der mit der Turbine gerührten Menge des anderen Bestandteiles hinzugegeben.¹⁾ Von der ursprünglichen Menge waren 25, 50, 100 cm³ der einen Suspension zu entsprechenden 175, 150, 100 cm³ der anderen gefügt worden, die Gesamtmenge betrug dementsprechend bei jedem Ansatz 1 Liter. Es trat bei diesen fünf Mischungen mit Ausnahme der kobaltreichsten volle Ausflockung ein. Diese Mischungen sowie die Komponenten wurden dann auf einem Cellafilter abfiltriert und auf dem Wasserbade und hernach im Trockenschrank bei 100—120° getrocknet, fein pulverisiert und zur weiteren Behandlung bereitgehalten. Die Mischungen sind dann alle bei 200° ± 10° 3—5 Stunden im trocknen Sauerstoffstrom behandelt worden (bis zum Verschwinden jeglichen Wasseranflugs am Ableitungsröhrchen) und wurden alle mit der nämlichen Vorsicht, wie beim Kobaltoxyd, abgefüllt.

Bei der Analyse erfolgte die Trennung des Kobalts vom Mangan mit Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung nach TREADWELL; das Kobalt wurde elektrolytisch bestimmt, ferner die Summen $\text{CoSO}_4 + \text{MnSO}_4$. Nach beendeter Katalyse erfolgte nochmals eine Bestimmung der Sulfatsumme und des Sauerstoffs (jodometrisch).

Magnetische Suszeptibilität und katalytische Wirksamkeit wurden in der nämlichen Weise gemessen, wie früher beim Kobaltoxyd Präp. C ff.

¹⁾ Der mögliche Fehler, der aus dem teilweisen Suspensionscharakter durch unvollständige Durchmischung entsteht, führt, wie eine einfache Überschlagsrechnung aus dem Vergleich der Mischungsvolumina mit den analytischen Molenbrüchen ergibt, zu keinen ernstlich in Betracht kommenden Abweichungen. Die Zusammensetzung ist zudem analytisch festgelegt, während es sich hier nur darum handelt, daß die verschiedenen Teilchengrößen bei jeder Mischung im gleichen Verhältnis zueinander vorhanden sind.

Untersuchung des Mangandioxydkatalysators. Die Versuche wurden nur so weit geführt, daß der Vermischungseffekt der beiden Komponenten deutlich in Erscheinung trat. Nach der Methode von FRÉMY wurde ein Oxyd dargestellt, das nach der Vortrocknung im Trockenschrank den Sauerstoffgehalt $O:Mn = 1,889$ und den Wassergehalt $H_2O:Mn = 0,37$ besaß. Tabelle 1 gibt die analytischen und magnetischen Daten dieses Präparates wieder nach Behandlung bei verschiedenen Temperaturen im trocknen Sauerstoffstrom (Spalte 1 bis 4) und zwar vor und nach Ausführung der katalytischen Versuche; daneben (Spalte 5—6) sind einander gegenübergestellt: die pro Mol Mn bei der Katalyse reduzierten Sauerstoffäquivalente einerseits, die insgesamt mit CO zu CO_2 umgesetzten andererseits (soweit sie nicht adsorbiert blieben). Das Kohlendioxyd wurde in der Weise bestimmt, daß zu den in der Vorlage und im Entfärbungsversuch gemessenen Mengen CO_2 diejenigen hinzugezählt wurden, die in der Zeit zwischen zwei Messungen bei einer mittleren Geschwindigkeit im Gasgemisch entstehen mußten.

Tabelle 1
MnO₂ nach FRÉMY

| Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 | Äquival. pro Mol Mn | |
|-----|----------------------------|-------------------------------|-----------------------|-------------------|---------------------|-----------------|
| | Trocknungstemp. | O : Mn | H ₂ O : Mn | 10 ⁶ % | red. | CO ₂ |
| (1) | 100—200° Trockenschrank | v. K. 1,889 a) n. K. 1,839 | 0,37 — | 44,8 42,3 | 0,050 | unwirksam |
| (2) | 150° 3 Std. | v. K. 1,857 n. K. 1,826 | 0,20 — | 45,3 43,3 | 0,031 | 0,073 |
| (3) | 200° | v. K. 1,886 n. K. 1,826 | 0,19 — | 49,5 b) 47,5 | 0,060 | 0,046 |
| (4) | 230—250° 3 Std. | v. K. 1,851 n. K. 1,721 | 0,09 — | 46,2 43,5 | 0,130 | 0,145 |

a) Katalysatorgefäß wurde vor der Abfüllung mit Sauerstoff ausgespült

b) Abhängig von der Feldstärke 55,2 ($\frac{1}{2}$ A)

51,6 (1 A)

49,5 (2 A)

In Fig. 1 ist die Umsatzgeschwindigkeit des Kohlenoxyds am Katalysator in Abhängigkeit von der Zeit des Überleitens des Gasstromes dargestellt. Der Umsatz ist auf 10 Millimol des Katalysators bezogen¹⁾; angewandt wurden 4,2 bis 5,6 Millimol. Die gestrichelten

¹⁾ Für große Schichtdicken und starke Unterschiede in der Menge wird diese Extrapolation nicht immer zulässig sein. Hier wie in Fig. 3 waren die Unterschiede nur derart, daß an der Reihenfolge der Kurven nichts geändert wurde und zudem die Schichtdicke sehr klein. Die hier benutzte Umrechnung auf gleiche Menge bedeutet bei einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit den Ansatz: $-dc = K \cdot dx$, wo dc den Umsatz in der kleinen Schichtdicke dx bedeutet, trafe also z. B. zu, wenn die Desorptionsgeschwindigkeit der Kohlensäure

Linien bedeuten, daß die Katalyse über Nacht unterbrochen wurde, wobei der Katalysator im Gefäß (Vol. 95 cm³) noch mit dem Gasgemisch weiterreagieren konnte, die so entstandene Kohlensäure wurde dann wie früher in der Vorlage mitbestimmt. Die Umsatzgeschwindigkeit wurde auch wieder durch die Entfärbungszeit einer mit Phenolphthalein versetzten Barytlauge bestimmt, und zwar vom

Einfließen in die eben entfärbte Vorlage an gerechnet. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 22,8 cm³/Min. mit 1,10 cm³ CO/Min., also 4,82%. Als Zeitpunkt für eine bestimmte katalytische Wirksamkeit ist die Mitte der Messung gewählt.

Zwei weitere Mangandioxydpräparate wurden nach JULIUS MEYER und R. KANTERS¹⁾ durch Reduktion von KMnO₄ mit schwefliger Säure dargestellt (I, II). II war so lange durch Dekantieren gewaschen worden, bis es begann kolloidal in Lösung zu gehen; dadurch war es wohl auch im ganzen feinteiliger als I. II, enthielt nach dem Trocknen auf dem Wasserbade mehr Wasser und Sauerstoff als I.

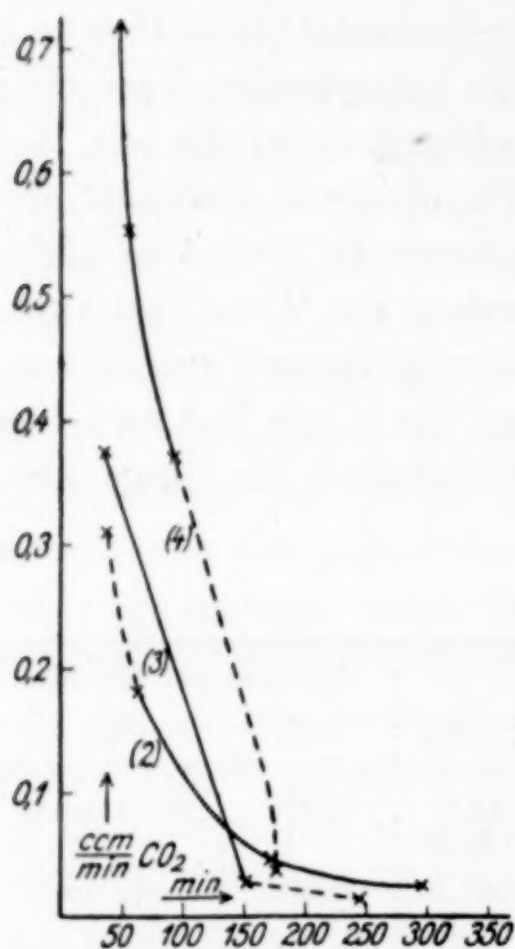


Fig. 1

| | | |
|------------|-----------------------------|--------------------|
| Analyse: I | O: Mn = 1,872 | $10^6 \chi = 41,4$ |
| | H ₂ O: Mn = 0,25 | |
| II | O: Mn = 1,933 | $10^6 \chi = 42,0$ |
| | H ₂ O: Mn = 0,49 | |

Beim Erhitzen auf 100° im trockenen Sauerstoffstrom ändert sich der Wassergehalt und die Suszeptibilität nicht, das Präparat war aber katalytisch unwirksam, was wohl bei dieser niederen Vorbehandlungstemperatur durch die Vergiftung durch Kapillarwasser bedingt ist (vgl. Einleitung der ersten Arbeit). In beiden Fällen war jedenfalls das von MEYER und KANTERS erhaltene und als MnO₂·H₂O

(0. Ordnung) maßgebend wäre und mithin sozusagen die aktiven Stellen gezählt würden. Aber auch der Ansatz: $-dc = K c dx$ würde, wie an einigen Beispielen der Fig. 3 nachgerechnet wurde, keine hier irgendwie in Frage kommende Änderung bedeuten, sondern nur die Maxima ein klein wenig mehr senken, als die niederen Werte der Aktivität. Die dort (Fig. 3) verwandten Molmengen betragen von 1—5 nacheinander in runden Zahlen: 8,3; 6,25; 7,4; 9,9; 8,85 Millimol.

¹⁾ J. MEYER u. R. KANTERS, Z. anorg. u. allg. Chem. 185 (1929), 177.

vermutete Oxydhydrat nicht erreicht. Es konnte daher auch nicht näher verfolgt werden, ob diese Substanz dem Magnetismus nach als Hydrat aufgefaßt werden kann, und ob die Katalyse derjenigen am Kobaltoxyd analog ist (bis auf die tiefere Vorbehandlungstemperatur des Katalysators; einziges schwach wirksames Präparat (2) bei 150°). Bemerkenswert bleibt immerhin, daß auch hier das Bestreben vorzuliegen scheint, auf ein wasserfreies Oxyd $O:Mn = 1,833$ abzubauen, das $\frac{1}{6} O:Mn$ weniger enthält als MnO_2 (entspr. $Co_2O_3 \rightarrow Co_3O_4$).

Bis auf (2) wurden die Oxyde in der Hauptsache mit schnell absinkender Geschwindigkeit oberflächlich reduziert, $10^6 \chi$ nahm dabei um 2—3 Einheiten ab. Die Suszeptibilität stieg bis (3) und nahm bei (4) wieder etwas ab, hier ($T = 250^\circ$) ging die Reduktion auch schon erheblich weiter, als dem Verhältnis $O:Mn = 1,833$ entspricht.

Ein durch Zersetzen von Nitrat das, aus dem Frémyoxyd hergestellt war bei $400\text{—}500^\circ$ dargestelltes MnO_2 , das aber nicht mehr analysiert wurde, hatte ein dreifaches Schüttgewicht und die Suszeptibilität $10^6 \chi = 37,24$.

Untersuchung des Mangan-Kobaltmischkatalysators. Auf Grund der Vorbehandlungstemperaturen ($200^\circ \pm 10^\circ$) waren die hergestellten Mischkatalysatoren, wenn die Komponenten nicht miteinander reagierten, als eine Mischung des Kobaltoxydpräparates C 4 und des Mangandioxydpräparates (3) anzusehen. Diese beiden Präparate waren katalytisch unwirksam; C 4 besteht nach seiner Suszeptibilität, seinem Wasser- und Sauerstoffgehalt, fast ganz aus $CoO(OH)$; zwei der Mischungspräparate (I und 3 vgl u.) bei 210° und 230° behandelt, zeigten bei der Röntgenaufnahme das Oxydhydratgitter des Kobalts, während die Linien des Frémyoxyds, die auch bei der reinen Komponente schwach waren, überhaupt nicht hervortraten.¹⁾ Die Suszeptibilitäten der Komponenten waren für die Versuche hinreichend verschieden: $10^6 \chi = 4,7$ für die Kobalt-, etwa 48 für die Mangan-komponente (allerdings abhängig von der Feldstärke, daher der Mittelwert zwischen dem niedersten und dem Wert nach der Reduktion genommen).

Um Abweichungen von der Additivität reiner Mischungen festzustellen, waren die analytischen und magnetischen Daten auf 1 Mol (Co, Mn) zu beziehen, wobei die Komponenten nach ihrem Molenbruch eingesetzt sind. Die Molsuszeptibilitäten der reinen Komponenten liegen dann bei $10^6 \chi_M = 428$ (Co) und 4250 (Mn). Es wurde

¹⁾ Die Aufnahmen sind, wie die früheren, Herrn Dr. W. H. ALBRECHT zu verdanken.

nun die gegenseitige katalytische Aktivierung verglichen mit den magnetisch-analytischen Daten.

Der Molenbruch des Kobalts in den einzelnen Präparaten ist in Tabelle 2 (Spalte 1) angegeben.

Tabelle 2

| Lfd. Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 |
|----------|------------------|--------------------------------------|-----------------|--|
| | Molenbruch Co | Äquivalente pro Mol (Co, Mn) red. | CO ₂ | $\frac{\Delta\chi}{\chi} \cdot 100$ nach Katalyse |
| C 4 | 1,000 | 0,016 | 0 | + 7,2 |
| 1 | 0,758 | 0,008 | 0,430 | - 1,2 |
| 2 | 0,583 | 0,015 | 0,448 | - 2,0 |
| 3 | 0,315 | 0,019 | 0,443 | - 1,0 |
| 4 | 0,121 | 0,016 a) | 0,875 | + 3,0 |
| 5 | 0,075 | 0,023 | 0,370 | + 2,6 |
| (3) | 0,000 | 0,060 | 0,046 | etwa - 2 |

a) Gefäß mit reinem Sauerstoff ausgespült.

Fig. 2 (a—c)) zeigt die Abhängigkeit des Wasser- und Sauerstoffgehaltes sowie der Suszeptibilität χ_M vom Molenbruch der Mischungskomponenten. χ_M erhält man durch Multiplikation von χ mit der Menge Substanz, in der ein Mol (Co, Mn) oder $x\text{CoO} + (1-x)\text{MnO}$ enthalten ist, wenn x der Molenbruch von Co ist.

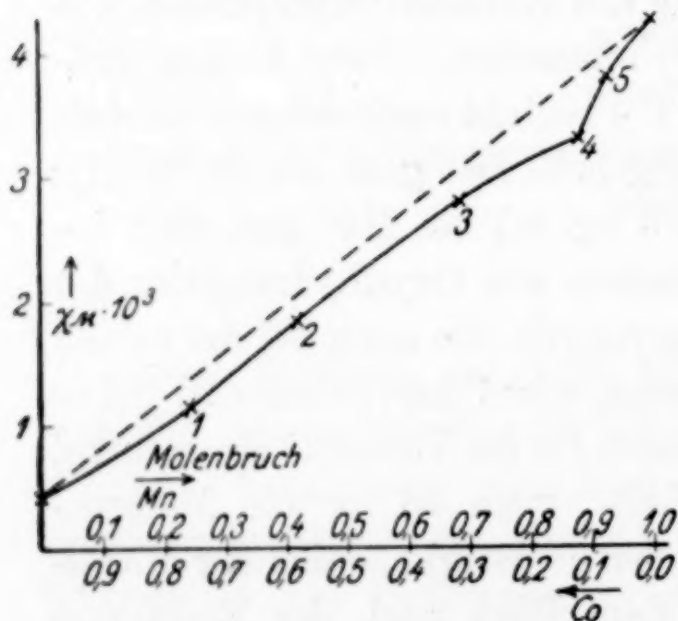


Fig. 2a. Molsuszeptibilität gegen Molenbruch (Co, Mn).

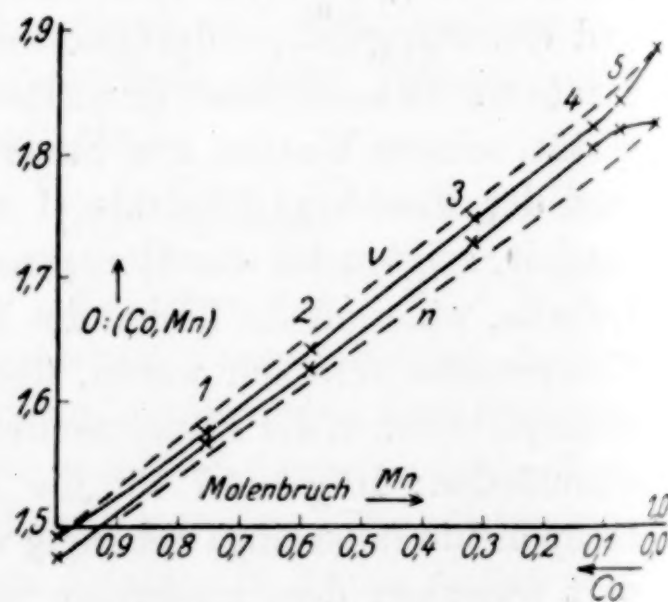


Fig. 2b. Sauerstoffgehalt gegen Molenbruch (Co, Mn).

In Fig. 3 ist die Abhängigkeit der Umsatzgeschwindigkeit am Co-Mn-Katalysator in Kubikzentimeter CO₂/Min. von der Zeit des Überleitens des Gasmisches in derselben Weise aufgetragen, wie in Fig. 1¹⁾ für die Mn-Komponente allein. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 20,3 cm³/Min. mit 0,86 cm³ CO/Min. oder 4,24%.

¹⁾ Vgl. Fußnote S. 115.

Bei den Präparaten, die auch bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten untersucht wurden, nahm der prozentuale Umsatz mit abnehmender Geschwindigkeit und gleichzeitig abnehmendem CO-Gehalt zu, der gesamte aber ab, wie es auch beim Kobaltoxyd der Fall war.

Beschreibung des Verhaltens. Im Gegensatz zu den Komponenten wurde an den Mischkatalysatoren die 15- bis 55fache Menge der reduzierenden Äquivalente an CO umgesetzt, und zwar ist Katalysator 4 deutlich der aktivste und zeigt sich auch auf den anderen Kurven als ein ausgezeichneter Punkt. Bei diesem Katalysator wurde das Ende seiner katalytischen Wirksamkeit nicht abgewartet.

Die gestrichelten Geraden in Fig. 2 bedeuten den Verlauf der entsprechenden Werte bei reiner Vermischung der Komponenten. Dabei zeigt sich, daß alle gemessenen Werte auf der einen Seite dieser Geraden liegen.

Die Differenzen gegenüber der „Mischungsgeraden“ bleiben bei den Suszeptibilitäten von Präparat 1—3 ziemlich konstant, steigen

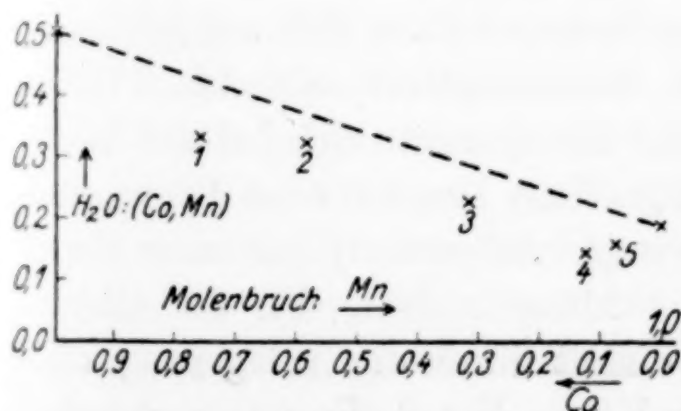


Fig. 2c

Wassergehalt gegen Molenbruch (Co, Mn)

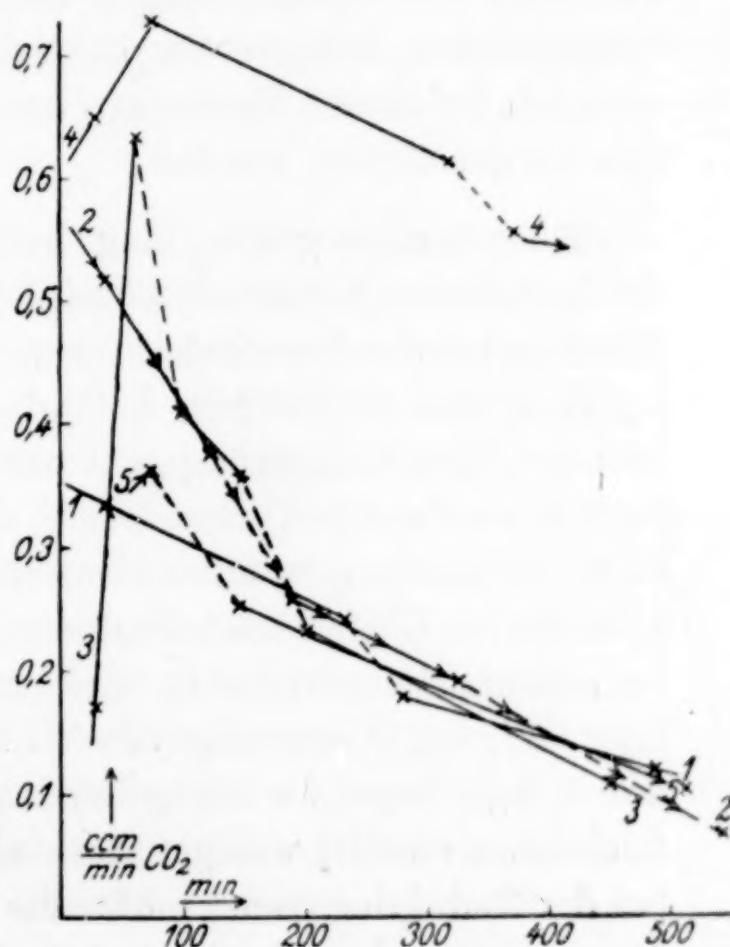


Fig. 3

dann über 3 nach 4 und fallen über 5 wieder ab.

Für den Wassergehalt wurde keine Kurve gezeichnet, da die Werte bei einem Gemisch mit sehr hygroskopischer Komponente (Kobaltoxyd) von Zufälligkeiten leicht beeinflusst sein könnten. Immerhin sieht man, daß der Gang der Werte dem der Suszeptibilitäten analog ist.

Der Sauerstoffgehalt vor der Katalyse zeigt gegenüber der Mischungsgeraden die entgegengesetzte Abweichung wie derjenige nach der Katalyse. Der Gang der Differenzen ist weniger ausgeprägt, der Anstieg vor 1 und der Abfall nach 4 sind auch hier deutlich erkennbar, die Abbiegung bei 3 dagegen nicht. Der gesamte und der reduzierbare Sauerstoff haben also abgenommen und ein Teil ist — wohl durch Oberflächenvereinigung — unreduzierbar geworden.

Über die katalytische Wirksamkeit ist folgendes zu bemerken: Präparat 1—3 und 5 zeigen von etwa 200 Min. ab den gleichen Abfall der Wirksamkeit. Bei 3, 4 und wahrscheinlich 5¹⁾ wird die Katalyse durch einen Anstieg der Aktivität eingeleitet, dieser fällt vermutlich etwa mit der Zeit der Oberflächenreduktion zusammen. 1 und 2 dagegen fallen in ihrer Wirksamkeit von Anfang an. Bei 4 erhält sich die Katalyse nach dem Anstieg bei hohen Wirksamkeiten; dies Präparat würde bei vergrößerter Schichtdicke einen 100%igen Katalysator von beträchtlicher Lebensdauer darstellen. Der Pfeil bedeutet, daß hier wie auch bei 5 noch Messungen bei geänderter Strömungsgeschwindigkeit vorgenommen wurden.

Besprechung der Ergebnisse. Wie schon die Ausflockung des kolloidalen Kobaltoxyds zeigte, tritt eine Zusammenlagerung der Teilchen bei der Vermischung ein. Bei 1 (24,2 Mol-% Mn) ist die Anlagerung des feinteiligen, kolloid lösaren Kobaltoxyds noch nicht beendet. Die Anlagerung geht unter Verlust von Wasser und Sauerstoff vor sich. Die Verminderung der Suszeptibilität läßt auf Bildung einer Verbindung von verkleinerter Suszeptibilität schließen. Weil aber die im Überschuß befindliche Mn-Komponente sich bei der Vorbehandlungstemperatur in einer magnetisch bemerkbaren Umwandlung befindet (Lockerung von Wasser und Sauerstoff) darf man über die Menge keine zu weitgehenden Schlüsse ziehen. Da der Oberflächensauerstoff²⁾ weniger stark abnimmt durch die Anlagerung, als bei der Reduktion (sonst müßte die *n*-Kurve, Fig. 2, die entsprechende Mischungsgerade erreichen), könnte man an Reduktion nur einer Komponente unter Bildung von Kobaltomanganit oder Mangano-kobaltit denken. Da das Kobaltoxydhydrat in alkalischer, das Mangan-

¹⁾ Hier wurde bei einer Messung nach 30 Minuten leider der Entfärbungszeitpunkt verpaßt.

²⁾ Unter Oberfläche ist natürlich auch eine Schichtdicke mit verstanden, die eventuell durch Auflockerung mitreagieren kann.

dioxyd in saurer Lösung dargestellt wurde und letzteres zudem stärker reduzierbar ist, soll die hypothetische Oberflächenverbindung Manganokobaltit genannt werden.

Geht man von der Kobaltseite aus, so bedeutet der erste Anstieg der Differenzen gegen die Mischungsgeraden, daß zunächst das feinteiligste Kobaltoxyd an die verhältnismäßig gröberen Teilchen des Mangandioxyds angelagert wird. Hierbei wird im Verhältnis zur Masse mehr Oberflächenverbindung gebildet, als bei den folgenden Präparaten, wo sich nur noch gröbere Teilchen zusammenlagern. Bei Präparat 4 etwa wäre dann die maximale gegenseitige Anlagerung der vereinigungsbereiten Oberflächen erreicht. Aus dem Molenbruch von 4 entnimmt man ungefähr, daß das Verhältnis dieser Oberflächen pro Mol der Komponente von Co:Mn sich etwa verhält wie 7:1.

Nach dieser Auffassung würde bei der Vermischung als hinzutretende, die Aktivierung bestimmende Tatsache das an den Teilchengrenzen gebildete Manganokobaltit bzw. seine Begrenzungslinien gegen eine der beiden Komponenten sein (vgl. MnO , $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CoOOH}$ und CoO , $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CoOOH}$).

Der Grund der Selbstaktivierung und Desaktivierung während der Katalyse war bei den Kobaltoxyden, wie die Versuche nahelegten, wohl in einer oberflächlichen, langsam fortschreitenden Umwandlung unter Reduktion an den Begrenzungen zu erblicken. Bei C 7 konnte die Selbstaktivierung dadurch erklärt werden, daß die Zahl der Phasengrenzlinien zunächst zunahm. Hier sind die $\Delta \chi$ nach der Katalyse sehr klein und teilweise noch an der Fehlergrenze, sie ändern den Habitus der χ -Kurve nicht. Es liegt nahe, die anfängliche Selbstaktivierung bei 3—5 hier mit der Reduktion der Oberfläche in Zusammenhang zu bringen. Das Oxydhydrat des Kobalts scheint, wie in der ersten Arbeit dargelegt, nur von der Grenze gegen Co_3O_4 aus reduzierbar zu sein und zwar in Zusammenhang mit der katalytischen Wirksamkeit. Nimmt man an, daß die Reduktion auch von der Grenze gegen das Manganokobaltit aus vor sich gehen kann, so würden hier auch neue Grenzlinien und zwar $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoOOH}$ mit katalytischer Wirkung entstehen und nach der Reduktion verschwunden sein. Bei großem Co-Überschuß über den optimalen Gehalt bei 4 hat aber ein großer Teil der CoOOH -Partikeln sich noch nicht an die Mangan-komponente angelagert und kommt deshalb für die Selbstaktivierung durch Reduktion nicht in Betracht; erst wenn ein großer Teil des Kobalts und darunter die gröberen, langsamer reduzierbaren Teilchen

angelagert sind, tritt dieser Effekt auf. Daß die $\Delta \chi$ trotzdem recht klein bleiben, liegt daran, daß die Suszeptibilität von Co_3O_4 in demselben Gebiet liegt, wie die der betreffenden Mischungen.

Der Deutschen Gemeinschaft zur Erhaltung und Förderung der Forschung, die diese Arbeit, durch Gewährung eines Forschungstipendiums an den einen von uns (F. MERCK) unterstützt und gefördert hat, sei auch hier nochmals unser Dank ausgesprochen.

Hann.-Münden, Chemisches Institut der Forstlichen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juli 1930

Röntgenographische Untersuchungen einiger synthetisch dargestellten Chromspinelle

Von SVEN HOLGERSSON

Die allgemeine Zusammensetzung der Spinelle läßt sich wie bekannt in der Form MR_2O_4 (dualistisch $MO \cdot R_2O_3$) schreiben. Synthetisch lassen sich die verschiedenen Glieder der Spinelle am besten so darstellen, daß man gewisse basische Oxyde wie MgO , CoO , NiO , ZnO u. a. mit den Sesquioxyden Al_2O_3 bzw. Fe_2O_3 oder Cr_2O_3 erhitzt. Es entstehen dabei Verbindungen, die man mit Rücksicht auf die dreiwertigen Metallatome entweder zur Gruppe der Aluminate bzw. Ferrite oder Chromite rechnet. In einer früheren Arbeit¹⁾ hat der Verfasser eine Reihe Spinellverbindungen dargestellt und röntgenographisch untersucht; in einigen Fällen wurden dabei die Verbindungen durch direktes Zusammenschmelzen der beiden Komponenten bei großer Hitze erhalten, im allgemeinen wurden jedoch die innig gemischten Oxydkomponenten mit einem Flußmittel (KCl) versetzt, wobei schon nach 2—5 Stunden Erhitzung die Umsetzung praktisch vollständig erreicht wurde. Die Aufgabe des Flußmittels ist, der Masse eine größere Beweglichkeit zu geben und damit auch die Reaktion zu beschleunigen.

Von Chromspinellen (allgemeine Formel RCr_2O_4) sind früher die Verbindungen $ZnCr_2O_4$, $MnCr_2O_4$ und $CoCr_2O_4$ untersucht worden. In dieser Arbeit will ich noch über die Darstellung und röntgenographische Untersuchung der Verbindungen $MgCr_2O_4$ und $CdCr_2O_4$ berichten.

Experimentelles

Herstellung der Oxydproben. Die auf 0,1 mg genau berechneten und abgewogenen Substanzmengen der beiden Oxyde, zusammen etwa 0,2—0,4 g, wurden in einem Achatmörser mit der 2—3fachen Menge KCl gut gerieben und in einem Pt Tiegel ge-

¹⁾ HOLGERSSON, Röntgenographische Untersuchungen der Mineralien der Spinellgruppe und von synthetisch dargestellten Substanzen vom Spinelltypus. (Lunds Universitets Årsskrift. N. F. Avd. 2, Bd. 23 Nr. 9 (1927).

schmolzen. Das Schmelzen fand in einem elektrischen Widerstandsofen statt, in dem die Temperatur mit einem thermoelektrischen Pyrometer vom Typus Pt-PtRh gemessen wurde. Erhitzt wurde danach 3—4 Stunden bei einer Temperatur von etwa 900—1000° (bei $\text{CdO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ wurde nicht höher als bis 850° erhitzt). Nach dem Erkalten wurde das Flußmittel mit heißem Wasser gut ausgewaschen. Zum Zwecke der röntgenographischen Untersuchung wurde die gut getrocknete Substanz in eine Gelatinpapierhülle gefüllt und zusammengepackt.

Die hier verwendeten Komponenten MgO und Cr_2O_3 sind gegen Hitze sehr beständig, so liegt z. B. der Schmelzpunkt des Magnesiumoxyds nach einer Bestimmung von KANOLT¹⁾ bei 2800°, nach RUFF²⁾ bei 2550°. Nach früheren Ansichten soll auch Cadmiumoxyd gegen Hitze sehr beständig sein und bleibe noch bei 1750° unverändert. Eine neuere Untersuchung von MIXTER³⁾ gab jedoch als Resultat daß das rotbraune amorphe CdO bei 900—1000° sich teilweise verflüchtigt oder dissoziiert. Beim Erhitzen von CdO mit Cr_2O_3 wurde deshalb eine niedrigere Schmelztemperatur, nämlich 850°, verwendet.

Antikathodenmaterial: Die hier unten (S. 127 u. 128) berechneten Aufnahmen sind alle durch Cr-K-Strahlung exponiert (eine mit Carborundumpulver geschliffene Platte von metallischem Chrom wurde an eine gewöhnliche Cu-Antikathode festgelötet). Was die Wahl des Antikathodenmaterials für die Spinelle im allgemeinen betrifft, möchte ich hier folgende Erfahrungen näher erwähnen. Spinelle von Ceylon und Åker (haupts. Zusammensetzung MgAl_2O_4) und weiter Gahnit, Falun (ZnAl_2O_4) geben sowohl mit Kupfer- als auch mit Eisenstrahlung gute Interferenzbilder. Schon Kreittonit, Bodenmais (haupts. Zusammensetzung $(\text{ZnFe})\text{O} \cdot (\text{AlFe})_2\text{O}_3$ mit Cu-Antikathode aufgenommen, war jedoch erheblich geschwärzt, und nur mit Mühe waren die den größeren Glanzwinkel entsprechenden Interferenzen zu messen. Das Cu-Photogramm von Hercynit (haupts. Zusammensetzung $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) zeigte, obgleich es normale Zeit exponiert wurde, nur in den zentraleren Gebieten des Films einige schwache Beugungsstreifen, der übrige Teil des Diagramms wies eine kontinuierliche Schwärzung auf. Magnetit ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) und Franklinit ($\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) geben mit Cu-Strahlung fast gar keine Reflexionen.

¹⁾ KANOLT, Z. anorg. Chem. 85 (1914), 12.

²⁾ RUFF, Z. anorg. Chem. 82 (1923), 381.

³⁾ MIXTER, Z. anorg. Chem. 83 (1913), 112.

Alle hier oben erwähnten Mineralien liefern im Gegenteil hierzu mit Fe-K-Strahlung schöne, gut meßbare Photogramme. Films von (Ferro-)Chromit (haupts. Zusammensetzung $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) sind sowohl mit Fe- als auch mit Cu-Strahlung „schwach“ und geschwärzt und in den größten Glanzwinkelgebieten kaum meßbar. Synthetisch dargestellte Spinelle verhalten sich ähnlich wie die entsprechenden Mineralien. Aufnahmen mit Cu-Antikathode bei den künstlich hergestellten Chromiten (wie ZnCr_2O_4 , CoCr_2O_4) hatten gar keinen Erfolg, auch Fe-Strahlung gab hier geschwärzte Photogramme. Es wurde zu einer Chromantikathode übergegangen, die sich für alle Chromite als ein sehr geeignetes Antikathodenmaterial erwies. Die Beugungsbilder zeichnen sich bei diesem Antikathodenmaterial deutlich und scharf in den Films ab.

Die Wahl des Antikathodenmaterials spielt somit eine überaus wichtige Rolle. Das oben erwähnte Verhalten des Präparats bei verschiedenen Antikathoden ist in dem K-Absorptionsvorgang bei dem Präparatmetallbestandteil zu suchen. Wenn nämlich die Wellenlänge der Antikathodenstrahlung in unmittelbarer Nähe und kürzer ist als die, die der Wellenlänge der $K\beta$ -Linien des Präparatmetalls entspricht, nimmt dessen Absorption sehr stark zu, gleichzeitig wie die K-Reihe des Präparatmetalls sekundär erregt wird.

Dieses Vorgehen hat immer eine schlechte Aufnahme zur Folge. Erstens wird bei einer solchen Belichtung, bei der also die Wellenlänge der Antikathodenstrahlung \leq die K-Absorptionsgrenze des Präparatmetalls ist, die charakteristische Strahlung der Antikathode nicht in gewöhnlicher Stärke in den Gitterflächen des Kristallpulvers interferiert, sondern ein großer Teil der Strahlung wird von der Präparatsubstanz absorbiert. Zweitens wird auch die K-Reihe des Präparatmetalls erregt, wodurch eine verstärkte ungünstige Filmschwärzung erfolgt. Man muß somit zusehen, daß man mit langwelligerer Antikathodenstrahlung arbeitet als der, die der K-Absorptionsgrenze des Präparatmetalls entspricht.

Erheblich kurzwelligere Strahlung der Antikathode in bezug auf Absorptionsgrenze und Absorptionsgebiet des Präparats kann ebenfalls mit Vorteil verwendet werden, so sind z. B. Cu-, Fe- und Cr-Antikathoden für Ca-, Al-, Mg-Salze usw. gut verwendbar. Im allgemeinen wählt man jedoch nur solche Antikathodenmetalle, deren Strahlung das Beugungsbild des Photogramms nicht unnötigerweise kompliziert, d. h. solche, die ausschließlich charakteristische K-Strahlung emittieren. In den meisten Fällen wird durch Ver-

wenden von Cu-, Fe- oder Cr-Antikathode ein genügendes Ergebnis erzielt.

Die Belichtungszeiten: Die hier gemachten Aufnahmen mit der langwelligen Chromstrahlung müssen bedeutend länger exponiert werden wie jene mit kurzwelliger Strahlung, z. B. Kupferstrahlung. Das Durchdringungsvermögen ändert sich nämlich mit der Wellenlänge der benutzten charakteristischen Strahlung. Bei längeren Wellen wird somit ein nicht unbeträchtlicher Teil der Strahlung in den Aluminiumfolien der Fenster absorbiert. Bei den Aufnahmen mit Cr-K-Strahlung genügte jedoch eine Expositionszeit von etwa 2 Stunden (bei einer Rohrbelastung des HADDING-SIEGBAHN'schen Metallröntgenrohres von 55 000 Volt und 5—6 MA).

Es wird mit folgenden Werten für die Wellenlängen der benutzten Cr-K-Strahlung gerechnet:

$$\text{CrK}_\alpha \text{ (Mittel von } \text{CrK}_{\alpha_1} \text{ und } \text{CrK}_{\alpha_2}) = 2,287 \text{ \AA.}$$

$$\text{CrK}_{\beta_1} = 2,080 \text{ \AA.}$$

MgCr_2O_4

Magnesiumchromit kann auf verschiedene Weise dargestellt werden. EBELMEN¹⁾ war der erste, dem es gelang diesen Spinell synthetisch herzustellen. Durch Mischen von Magnesia und Chromoxyd mit geschmolzener Borsäure (als Lösungsmittel) und anhaltendes Erhitzen erhielt er nach dem Erkalten kleine grüne, harte Oktaederkristalle von MgCr_2O_4 mit einer Dichte von $d_{16} = 4,415$. GERBER²⁾ hat eine Reihe von Chromiten, u. a. auch MgCr_2O_4 durch Glühen von Kaliumbichromat mit wasserfreien Metallchloriden. DUFAU³⁾ gewann die Verbindung durch direktes Erhitzen von MgO und Cr_2O_3 im elektrischen Ofen. VIARD⁴⁾ erhitzte K_2CrO_4 in Dämpfen von MgCl_2 und erhielt dabei die Verbindung. Auch beim Glühen von MgO mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ erhielt er das Magnesiumchromit. Über andere Darstellungsmethoden vgl. GRÖGER⁵⁾, NICHOLS⁶⁾, KREPS⁷⁾.

Für die Darstellung des Magnesiumchromits wurde 1 MgO + 1 Cr_2O_3 + KCl zusammengerieben und im Pt-Tiegel während

¹⁾ EBELMEN, Ann. chim. phys. 3, 33 (1851), 44.

²⁾ GERBER, Bull. soc. chim. 27 S. 435 (nach Chem. Zentralblatt 1877, 449.

³⁾ DUFAU, Ann. chim. phys. 7, 12 (1897) 257.

⁴⁾ VIARD, Compt. rend. 112 (1891), 1004.

⁵⁾ GRÖGER, Z. anorg. Chem. 76 (1912), 30.

⁶⁾ NICHOLS, Amer. J. sci. 2, 47 (1869), 16.

⁷⁾ KREPS, Diss. Berlin (1893).

3 Stunden im elektrischen Ofen erhitzt. Die vom Flußmittel befreite Glühsubstanz bestand aus einem schmutziggrünen homogenen feinkristallinen Pulver. Die Farbe des Pulvers entspricht Nr. 165 in „Code des Couleurs“.¹⁾ Eine Debyeaufnahme des Pulvers gab das folgende Diagramm (Tabelle 1).

Tabelle 1
MgCr₂O₄
(Cr-Antikathode)

| <i>I</i> | <i>A</i> _{korr.} | sin φ | sin ² φ | $\frac{\sin^2 \varphi}{\Sigma h^2}$ | <i>h, k, l</i> | <i>a</i> |
|----------|---------------------------|---------------|----------------------------|-------------------------------------|---|----------|
| ss | 39,9 | 0,38928 | 0,1516 | 0,0189 | (220) | 8,308 |
| st | 47,2 | 0,45554 | 0,2075 | 0,0189 | (311) | 8,325 |
| s | 52,3 | 0,50030 | 0,2503 | 0,0156 | (400) β | 8,317 |
| sst | 58,1 | 0,54990 | 0,3024 | 0,0189 | (400) | 8,318 |
| s | 70,6 | 0,64985 | 0,4223 | 0,0156 | $\left\{ \begin{smallmatrix} 511 \\ 333 \end{smallmatrix} \right\} \beta$ | 8,317 |
| sst | 79,4 | 0,71423 | 0,5101 | 0,0189 | $\left\{ \begin{smallmatrix} 511 \\ 333 \end{smallmatrix} \right\}$ | 8,319 |
| sst | 88,8 | 0,77693 | 0,6036 | 0,0189 | (440) | 8,326 |
| ss | 105,0 | 0,86846 | 0,7542 | 0,0189 | (620) | 8,327 |
| sst | 111,7 | 0,89979 | 0,8096 | 0,0188 | (533) | 8,332 |

Mittelwert: $a = 8,32$

Das Photogramm stellt ein typisches Spinellgitter dar. Aus der von EBELMEN bestimmten Dichte 4,415 berechnet sich die Anzahl Moleküle im Elementarbereich auf acht. Die Kantenlänge des flächenzentrierten Würfels ist als Mittelwert aus den Reflexionslinien des Photogramms berechnet: $a = 8,32 \text{ \AA}$.

Eine Aufnahme des Magnesiumchromits nach der WYCKOFFschen Methode mit Einmischung von Steinsalz ergab für $a = 8,29 \text{ \AA}$.

Das spez. Gewicht des Magnesiumchromits berechnet mit Hilfe von diesem Parameterwert ist:

$$s = \frac{8 \cdot 192,32 \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}}{(8,29 \cdot 10^{-8})^3} = 4,45.$$

CdCr₂O₄

Cadmiumchromit erhielt VIARD²⁾, ³⁾ beim Überleiten der Dämpfe von CdCl₂ über glühendes K₂CrO₄ oder beim Glühen von CdO mit K₂Cr₂O₇ als grüne, harte Oktaeder. Spez. Gewicht (= d_{17}) = 5,79.

Ich erhitzte 1 Mol CdO und 1 Mol Cr₂O₃ mit KCl als Flußmittel 3 Stunden bei etwa 850° im elektrischen Ofen. Das grüne Glüh-

¹⁾ von PAUL KLINCKSIECK und Th. VALETTE, Paris (1908).

^{2) 3)} VIARD, Compt. rend. 109 (1889), 142; 112 (1891), 1003.

produkt, dessen Farbe Nr. 309 in „Code des Couleurs“ entspricht, wurde mit Cr-K-Strahlung röntgenographisch nach der Pulvermethode aufgenommen (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2
CdCr₂O₄
(Cr-Antikathode)

| <i>I</i> | <i>A</i> _{korrr.} | sin φ | sin ² φ | $\frac{\sin^2 \varphi}{\sum h^2}$ | <i>h, k, l</i> | <i>a</i> |
|----------|----------------------------|---------------|----------------------------|-----------------------------------|---|----------|
| st | 38,4 | 0,37525 | 0,1408 | 0,0176 | (220) | 8,619 |
| s | 41,1 | 0,40035 | 0,1603 | 0,0146 | (311) β | 8,617 |
| sst | 45,6 | 0,44119 | 0,1947 | 0,0177 | (311) | 8,596 |
| s | 68,0 | 0,62986 | 0,3947 | 0,0147 | $\left\{ \begin{smallmatrix} 511 \\ 333 \end{smallmatrix} \right\} \beta$ | 8,581 |
| st | 70,8 | 0,65144 | 0,4243 | 0,0177 | (422) | 8,599 |
| sst | 76,0 | 0,69000 | 0,4761 | 0,0176 | $\left\{ \begin{smallmatrix} 511 \\ 333 \end{smallmatrix} \right\}$ | 8,611 |
| sst | 85,0 | 0,75241 | 0,5661 | 0,0177 | (440) | 8,597 |
| s | 91,5 | 0,79367 | 0,6299 | 0,0146 | (533) β | 8,594 |
| s | 99,5 | 0,83981 | 0,7053 | 0,0176 | (620) | 8,611 |
| s | 105,5 | 0,87096 | 0,7586 | 0,0176 | (533) | 8,608 |

Mittelwert: $a = 8,60$

Sämtliche Linien des Photogramms gehören dem Spinellgittertypus an. Als Mittelwert für die Kantenlänge des Elementarkubus ergibt sich:

$$a = 8,60 \text{ \AA.}$$

Eine Präzisionsaufnahme nach der WYCKOFF'schen Methode mit Einmischung von Steinsalz ergab für $a = 8,59 \text{ \AA.}$

Das spez. Gewicht des Cadmiumchromits aus den Gitterdimensionen berechnet ist:

$$s = \frac{8 \cdot 280,40 \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}}{(8,59 \cdot 10^{-8})^3} = 5,84.$$

Lund, Geologisch-Mineralogisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Juli 1930